

Netzwerke Grundlagenforschung erneuerbare Energien und rationelle Energieanwendung

Verbundprojekt PEM-FC:

Komponenten:

Hochleistungs-Protonenaustauschermembranen für PEM-Anwendungen auf der Basis sulfonierter Polysulfone (HiPEM)

Abschlussbericht

Förderzeitraum: 1.1.2007 – 31.12.2009

Berichtszeitraum: 1.1.2007 – 31.12.2009

Zuwendungsempfänger

Förderkennzeichen

Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. (IPF)

03SF0323A

Deutsches Kunststoff Institut (DKI)

03SF0323B

Max-Planck-Gesellschaft vertreten durch:

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung (MPI-FKF)

03SF0323C

Max-Planck-Institut für Polymerforschung (MPI-P)

03SF0323D

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des
Bundesministerium für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen
03SF0323 gefördert.

Die Verantwortung für den Inhalt des Berichtes liegt bei den Autoren

Inhaltsverzeichnis

1	Zielstellung	3
2	HiPEM-IPFDD (03SF0323A)	5
2.I	Kurzdarstellung	6
2.I.1	Aufgabenstellung	6
2.I.2	Voraussetzungen	6
2.I.3	Planung und Ablauf des Vorhabens	6
2.I.4	Wissenschaftlich-technischer Anfangsstand	6
2.I.5	Zusammenarbeit	9
2.II	Eingehende Darstellung	10
2.II.1	Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse	10
3	HiPEM-DKI (03SF0323B)	30
3.I	Kurzdarstellung	31
3.I.1	Aufgabenstellung	31
3.I.2	Voraussetzungen	31
3.I.3	Planung und Ablauf	32
3.I.4	Wissenschaftlicher Anfangsstand	32
3.I.5	Zusammenarbeit	33
3.II	Eingehende Darstellung	34
3.II.1	Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse	34
4	HiPEM-FKF (03SF0323C)	61
4.I	Kurzdarstellung	62
4.I.1	Aufgabenstellungen	62
4.I.2	Voraussetzungen	62
4.I.3	Planung und Ablauf des Vorhabens	63
4.I.4	Wissenschaftlich- technischer Anfangsstand	63
4.I.5	Zusammenarbeit	64
4.II	Eingehende Darstellung	65
4.II.1	Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse	65
5	HiPEM-MPI-P (03SF0323D)	81
5.I	Kurzdarstellung	82
5.I.1	Aufgabenstellung	82
5.I.2	Voraussetzungen	82
5.I.3	Planung und Ablauf des Vorhabens	82
5.I.4	Wissenschaftlich- technischer Anfangsstand	82
5.I.5	Zusammenarbeit	84
5.II	Eingehende Darstellung	85
5.II.1	Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse	85

1 Zielstellung

In diesem Projektverbund sollen die Eigenschaften von sulfoniertem Poly(phenylensulfon) (sPSO₂); Abbildung 1.1), insbesondere Quellverhalten, mechanische Eigenschaften und Verarbeitbarkeit, unter Beibehaltung der sehr guten elektrochemischen Eigenschaften dieses Materials soweit verbessert werden, dass stabile Membranen erhalten werden, die bei Temperaturen > 100 °C und bei geringer Befeuchtung in einer PEMFC eingesetzt werden können.

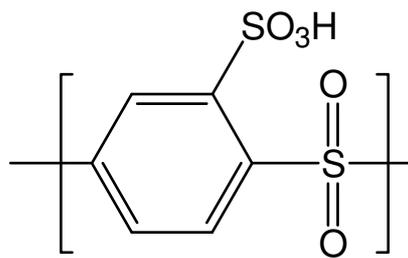


Abbildung 1.1: Grundstruktur des sulfonierten Poly(phenylensulfon)s (sPSO₂)

Hierzu werden komplementäre Ansätze der einzelnen Partner verfolgt, um die Löslichkeit und Sprödigkeit von sPSO₂ zu reduzieren. Diese beinhalten zum einen chemische und chemisch-physikalische Konzepte zur Einstellung der Morphologie, des chemischen Aufbaus und der Zusammensetzung (Blends/Komposite) der Membranmaterialien. Zum anderen werden die Arbeiten der Partner durch Charakterisierung der Materialien bzgl. mechanischer Eigenschaften und Transport verglichen.

Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften unter Beibehaltung der hohen Protonenleitfähigkeit von sPSO₂ wird in diesem Projekt der Ansatz, das reine sPSO₂ durch Einbau von weichmachenden Elementen a) in die Polymerkette oder b) als Blend/Kompositkomponente in die Polymermatrix zu modifizieren, verfolgt. Ansatz a) zielt auf die Herstellung von Multiblockcopolymeren ab (HiPEM-IPFDD, HiPEM-DKI), in denen sPSO₂-Oligomere die protonenleitende Komponente in einer Matrix aus unsulfonierten Blocksegmenten eingebettet ist. Durch Einstellung der Blocklängen und chemische Struktur soll eine phasenseparierte Morphologie erreicht werden, die die Bildung Protonen leitender Cluster/Kanäle analog Nafion unterstützt (hohe Leitfähigkeit), andererseits der Membran die notwendige mechanische Stabilität (geringe Quellung) und verbesserte Verarbeitbarkeit (Flexibilität) verleihen.

In Ansatz b) sollen die Eigenschaftsverbesserungen durch Blend- bzw. Kompositbildung (anorganische Füllstoffe) erreicht werden (HiPEM-DKI, HiPEM-MPI-FKF). Unterstützt werden die Arbeiten durch reaktionskinetische Untersuchungen zur Polymerisation bzgl. hoher Molmassen und enger Molmassenverteilungen sowie Anpassung von Charakterisierungsmethoden an das Stoffsystem (HiPEM-MPI-P), Bestimmung der mechanischen und Transporteigenschaften insbesondere bei erhöhten Temperaturen und variablen relativen Feuchten $< 100\%$. Die letztgenannten Arbeiten ergeben charakteristische Parameter für die weiteren Arbeiten der Materialentwicklung.

Die Ergebnisse werden entsprechend der Teilprojekte in den nächsten Kapiteln detailliert dargestellt.

**Abschlussbericht
HiPEM-IPFDD**

0 3 S F 0 3 2 3 A

**„Herstellung von sulfonierten Multiblockcopolysulfonen zur Verbesserung
der Eigenschaften für PEM-Anwendungen“**

im Rahmen des **Verbundprojektes: PEM-FC**

**Hochleistungs-Protonenaustauschermembranen für FC-Anwendungen
auf der Basis sulfonierter Polysulfone (HiPEM)**



im Rahmen des Netzwerks
„PEM-Brennstoffzellen“

im Rahmen des BMBF-Förderschwerpunkts:
**„Netzwerke Grundlagenforschung erneuerbare Energien und
rationelle Energiegewinnung“**

Förderzeitraum:

01.01.2007 – 31.12.2009

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministerium für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 03SF0323A gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Name: Dr. Jochen Meier-Haack
Institution: Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V.
Adresse: Hohe Straße 6, 01069 Dresden
Telefon: 0351 4658 519
Fax: 0351 4658 290
E-mail: mhaack@ipfdd.de

2.1 Kurzdarstellung

2.1.1 Aufgabenstellung

Im Rahmen von HiPEM-IPFDD wurden folgende Arbeitspakete bearbeitet:

1. Synthese aromatischer Bismercaptane und Mercaptohalogenaromaten
2. Synthese von AB_n-Multiblockcopolymeren aus endgruppenfunktionalisierten Oligomeren
3. Alternative Herstellungsverfahren von AB_n-Blockcopolymeren
4. Unter Einbeziehung der Ergebnisse aus HiPEM-MPI-P soll das/die Syntheseverfahren Erfolg versprechender Materialien auf kostengünstige Monomere wie z. B. Chloraromaten umgestellt und optimiert werden.

2.1.2 Voraussetzungen

Die gerätemäßige Ausstattung, das Fachwissen des eingesetzten Personals, und die Verfügbarkeit aller notwendigen Ressourcen waren am IPF gegeben. Es gab zahlreiche Vorarbeiten am IPF zum Thema Multiblockcopolymeren und funktionalisierte Polymere für Brennstoffzellenmembranen.

2.1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Arbeiten wurden entsprechend des vorgegebenen Arbeitsplanes durchgeführt. Nennenswerte Anpassungen oder Änderungen des Arbeitsplanes waren nicht notwendig.

2.1.4 Wissenschaftlich-technischer Anfangsstand

Als Standardmembranen in Brennstoffzellen werden zurzeit perfluorierte Polysulfonsäuren, wie zum Beispiel Nafion von DuPont, eingesetzt. Diese Membranen weisen eine hohe chemische Stabilität und eine hohe Leitfähigkeit auf, die jedoch nur im wassergesättigten Zustand erreicht wird. Deshalb können diese Membranen nur bis zu einer Temperatur von ca. 80 °C – 90 °C eingesetzt werden. Um die Membranen bei Temperaturen < 90 °C im wassergesättigten Zustand zu halten, muss mit einem Befeuchtungssystem gearbeitet werden, was die Kosten, das Gewicht und das Volumen eines BZ-Systems wesentlich erhöht. Jedoch ist auch bei höherer Temperatur unter völliger Befeuchtung bei erhöhtem Druck kein langzeitstabiler Betrieb mit Nafion möglich, da die Polymermembran durch Verlust der physikalischen Vernetzung zu einer allmählichen Plastifizierung neigt.

Betriebstemperaturen $> 100^{\circ}\text{C}$ werden andererseits jedoch angestrebt, da die Aktivität der Katalysatoren mit der Temperatur steigt und Kontaminationen des Brennstoffes wie z. B. CO schneller vom Katalysator desorbieren bzw. weiter oxidiert werden. Ein weiterer Vorteil ist die verbesserte Wärmeabfuhr bei erhöhter Betriebstemperatur. Dies erlaubt die Realisierung kleinerer Kühler in Fahrzeugen und stationären Systemen. Ein nicht zu unterschätzender Nachteil der perfluorierten Polymermaterialien ist deren schwierige Recyclierbarkeit bzw. Entsorgung. Hier weisen unhalogenierte Polymere, die sich z.B. durch thermisches Recycling unkompliziert entsorgen lassen, einen deutlichen Vorteil auf. Nicht zuletzt wegen der hohen Kosten der perfluorierten Membranen sind weltweit zahlreiche Forschungsarbeiten initiiert worden, um alternative, kostengünstige Membranmaterialien für die PEMFC oder DMFC zu entwickeln, die vergleichbare Eigenschaften wie die perfluorierten Membranen aufweisen, jedoch auch bei Temperaturen $> 100^{\circ}\text{C}$ eingesetzt werden können. Jüngere Entwicklungsarbeiten befassen sich mit vollaromatischen Polymeren, die auch mit anorganischen Materialien (z. B. Zirkonphosphat u. a.) gefüllt/verstärkt sein können. Diese Füllstoffe haben einen positiven Effekt auf die mechanischen Eigenschaften und die Leitfähigkeit der Membranen (siehe z. B. Reviews ¹).

Allerdings ist auch bei vollaromatischen sulfonierten Polyarylenethern eine vollständige Wassersättigung Voraussetzung für die erreichten Leitfähigkeiten. Ferner benötigen Membranen aus vollaromatischen Polymeren eine höhere Ionentauscherkapazität, um hohe Leitfähigkeiten zu erreichen. Dies führt jedoch zu unzureichenden mechanischen Eigenschaften durch starke Quellungsneigung. Ein weiteres Problem bei der Verwendung aromatischer Sulfonsäuren ist deren Hydrolyseempfindlichkeit bei höheren Temperaturen und niedrigen pH-Werten. Dies gilt im besonderen Maße für Sulfonsäuregruppen, die an „elektronenreiche“ Aromaten gebunden sind. Andererseits lassen sich diese Aromaten jedoch leicht sulfonieren. Für Brennstoffzellenanwendungen wäre somit eine Anbindung der Sulfonsäuregruppe an „elektronenarme“ Aromaten wie z. B. in Polyphenylensulfonen besonders günstig. Diese sind jedoch nicht direkt durch Sulfonierung des Ausgangspolymeren zugänglich. Die Arbeitsgruppe Kreuzer am MPI-FKF hat kürzlich einen Weg zur Herstellung Protonen leitende Ionomere auf Basis sulfonierter

¹ O. Savadogo, J. New Mat. Electrochem. Sys., 1, 47 – 66 (1998); D. J. Jones and J. Roziere, J. Membr. Sci., 185, 41 – 58 (2001); M. Rikukawa und K. Sanui, Prog. Polym. Sci., 25, 1463 – 1502 (2000), O. Savadogo, J. Power Sources, 127, 135 – 161 (2004)

Polysulfone aufgezeigt². Diese Materialien zeigen bezüglich vieler Eigenschaften deutliche Verbesserungen im Vergleich zum Stand der Technik³. In Bezug auf Anwendungen in DMFCs zeigen diese im Vergleich Nafion stark reduzierte Permeation und elektroosmotische (Wasser und Methanol) Mitführung, und sogar, im Gegensatz zu Nafion, eine deutliche Selektivität für die Aufnahme von Wasser gegenüber Methanol (Selektivitätskoeffizienten bis 20 wurden beobachtet). Für die Anwendung in Hochtemperatur PEM-Brennstoffzellen sind die sehr hohen Leitfähigkeiten bei geringer Befeuchtung und die hohe thermische und hydrolytische Stabilität als auch die hohe Beständigkeit gegen Oxidation hervorzuheben. Damit haben sulfonierte Polysulfone (SPSO₂) herausragende Eigenschaften in Bezug auf Ihr elektrochemisches Verhalten unter Brennstoffzellenbedingungen. Jedoch stehen die für Polyarylene typischen mangelnden mechanischen Eigenschaften einer sofortigen Anwendung in Brennstoffzellen im Wege. Wenngleich die hohe Glasübergangstemperatur eine irreversible Schädigung bei hohen Temperaturen und geringen Feuchten verhindert, ist die damit einhergehende Sprödigkeit häufig die Ursache für Rissbildung. Die günstigen Eigenschaften für den Einsatz in DMFCs hängen eng mit der hohen Ladungsdichte zusammen. Diese führt jedoch ab einer bestimmten Ionenaustaschkapazität (ca. 2,2 mmol/g) zu unerwünschter Wasserlöslichkeit. Insbesondere ergeben die bisher zur Verfügung stehenden SPSO₂-Materialien spröde Filme, die bei thermischer und mechanischer Belastung versagen. Diese negativen Eigenschaften sind typisch für aromatische Polykondensate mit einem relativ niedrigen, mittleren Molekulargewicht. Relativ niedrige Molekulargewichte sind typisch für Polykondensate, da der Polymerisationsgrad direkt von der Stöchiometrie der zur Polykondensation eingesetzten Monomere und umgekehrt proportional von der Konzentration von Verunreinigungen abhängt⁴. Höhere Molekulargewichte werden konsequenterweise erreicht, wenn auf höchste Reinheit und genaue Stöchiometrie bei der Polykondensation geachtet wird. Im konkreten Fall dürfte der Wassergehalt der sulfonsäurehaltigen Monomeren eine Quelle für Verunreinigungen darstellen, da Sulfonsäuren hygroskopisch sind⁵. Verbessern lassen sich die Filmbildungs- und Membraneigenschaften in der Regel auch durch den Einbau von „weichmachenden“

² M. Schuster et al., DE 10 2005 010 411 A1 (2005)

³ M. Schuster, K. D. Kreuer H. T. Anderson, *Macromolecules*, **40**, 598 – 607 (2007)

⁴ *Chemie & Physik der synthetischen Polymere*, JMC Cowie (Hrg.), Vieweg, Braunschweig, **1997**

⁵ *Chemielexikon* Römpp, J. Falbe, M. Regnitz (Hrg.), Thieme, Stuttgart **1988**

Copolymerbausteinen⁶. Sulfonierte Polyphenylen waren nach Auswertung des Chemical Abstract Service zu Beginn der Arbeiten nicht beschrieben. Hingegen gibt es viele Publikationen und Patentschriften zu Polyethersulfonen⁷. Dies hängt unmittelbar mit der erhöhten Reaktivität der ethergebundenen Aromaten zusammen, die eine leichtere Sulfonierbarkeit aber auch eine instabilere S-C-Bindung bedeutet⁸. Auch gibt es zahlreiche Publikationen über analoge Polykondensate mit Thioethergruppen⁹. Die Synthese von sulfonierten Polyarylenethersulfonen geht meistens von sulfonierten Dihalogendiphenylsulfonen und sulfonierten Arylethern aus und ist ebenfalls gut beschrieben¹⁰. Daneben sind unsulfonierte Polysulfone ebenfalls gut in der Zeitschriften- und Patentliteratur vertreten¹¹. Auch die Oxidation von Polysulfiden zu Polysulfonen ist in jüngster Zeit hauptsächlich in der Patentliteratur beschrieben worden¹². Die Synthese von SPSO₂ wurde zuerst von M. Schuster et al. in einem Patent in 2005 beschrieben². Diese Publikation stellt die Grundlage der in diesem Projekt geplanten Arbeiten dar.

2.1.5 Zusammenarbeit

HiPEM-IPFDD stand während der gesamten Projektlaufzeit in engem wissenschaftlichem Kontakt mit den Projektpartnern.

⁶ Makromoleküle, H. G. Elias (Hrg.) Hüthig & Wepf, Basel 1990

⁷ z. B.: J.E.McGrath et al., J. Membr. Sci. 2002, 197, 231

⁸ J.O.Morley, D.W.Roberts, J.Org.Chem., 1997, 62, 7358

⁹ z. B.: E.Fossum et al., Polymer Preprints 2004, 45, 22

¹⁰ z. B.: J.E.McGrath et al., J.Polym.Sci., Polym.Chem., 2003, 41, 2264

¹¹ z. B.: D.J.Williams et al., Macromolecules, 2002, 35, 1685

¹² z. B.: D.Zierer, H.Scheckenbach, 2000, US 601 3761

2.II Eingehende Darstellung

2.II.1 Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

Die Zuwendung durch das BMBF bestand im wesentlichen aus Personalmitteln, die zur Finanzierung eines Wissenschaftlers und eines technischen Mitarbeiters verwendet wurden, die im Rahmen ihrer Arbeiten die nachfolgend aufgeführten Ergebnisse erzielt haben.

2.II.1.1 Monomersynthesen

Im Rahmen des HiPEM-Projektes wurden neue Monomere, aromatische Dithiole und Difluoraromaten, synthetisiert, um das Projektziel zu erreichen. Eine Auswahl ist in Abbildung 2.1 gegeben.

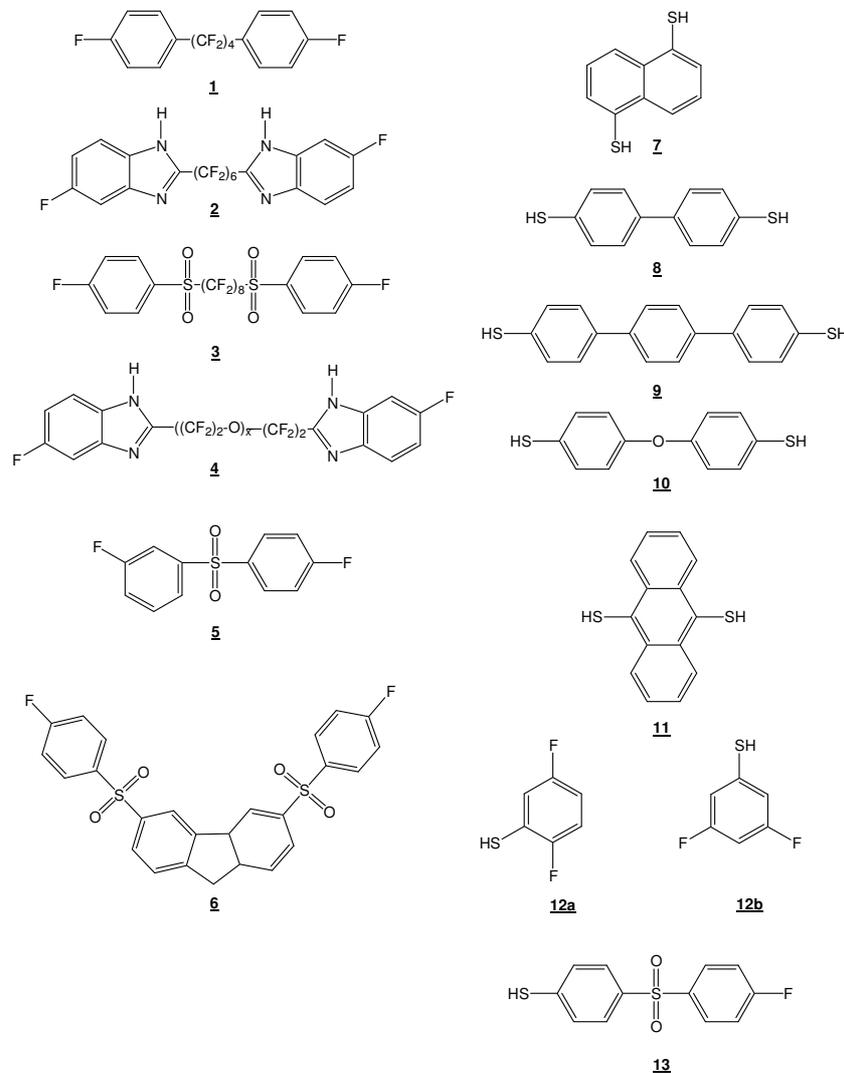


Abbildung 2.1: Chemische Struktur der synthetisierten Monomere

Ziel war es, durch Einbau gewinkelter oder mit flexiblen Kettensegmenten in den Monomeren die Gitterordnung im sPSO₂ zu stören, und somit eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften zu erreichen. Die Difluormonomere (**1** – **6**) waren in der Regel sehr gut über Friedel-Crafts-Sulfonierung bzw. über eine Suzuki-Kupplung von Fluorphenylboronsäure mit den entsprechenden Diiodperfluoralkanen darstellbar. Die Bisbenzimidazol-Monomere in hohen Ausbeuten wurden durch Umsetzung von Perfluoralkylcarbonsäuren mit 1,2-Diamino-Fluorbenzol erhalten (siehe auch NMR Abbildung 2.2. Bei der Umsetzung mit dem carbonsäure-terminierten Perfluorpolyether (**4**) reagierte jedoch nur eine Carbonsäuregruppe (siehe Abbildung 2.3).

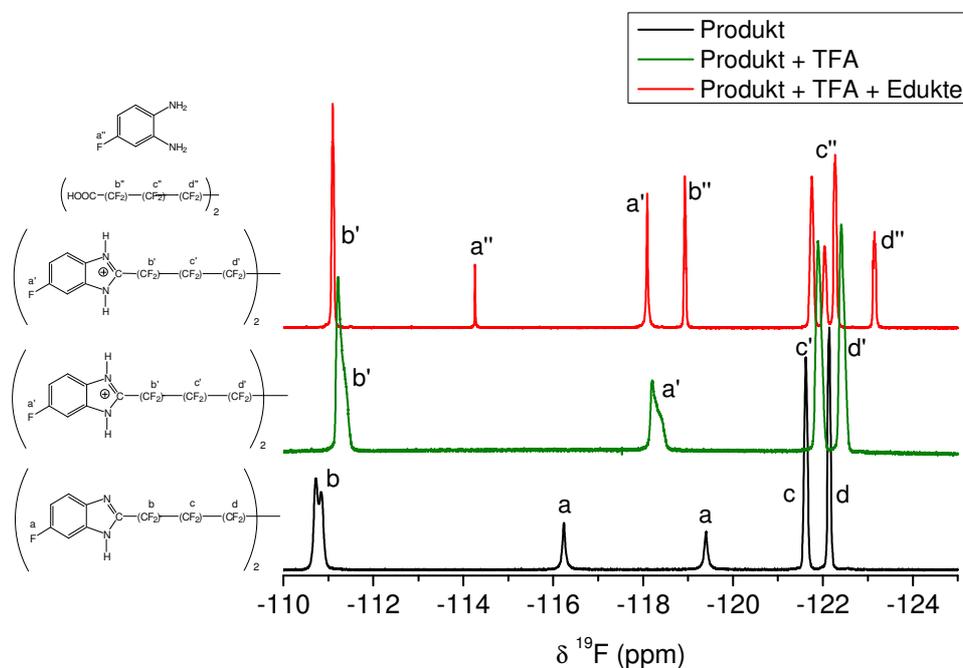


Abbildung 2.2: ¹⁹F-NMR-Spektren der Produkte aus der Umsetzung von 1,2-Diamino-Fluorbenzol mit Perfluoradipinsäure

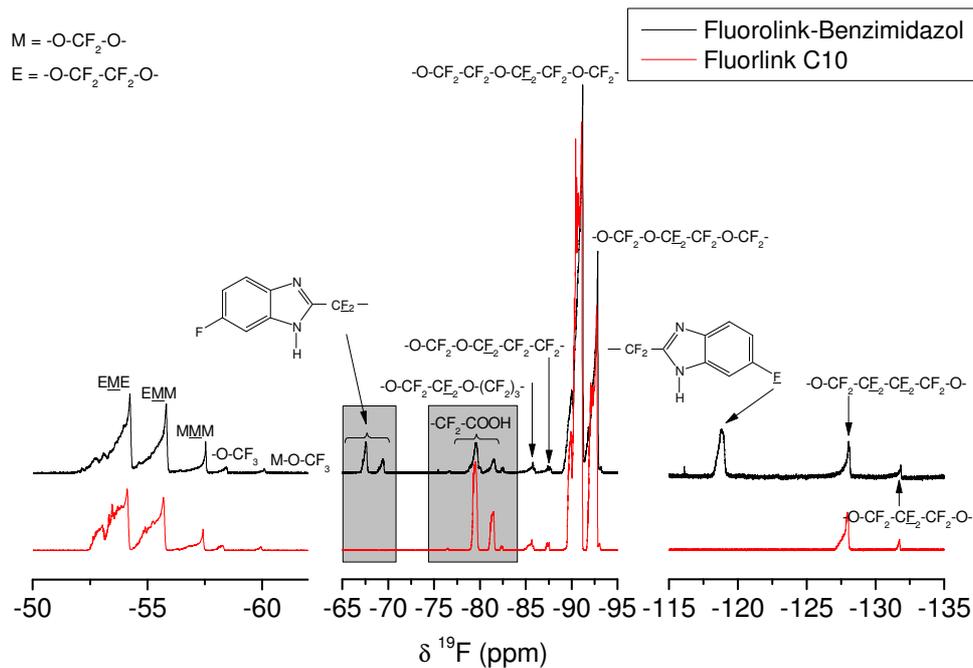


Abbildung 2.3: ^{19}F -NMR-Spektren von carboxylterminiertem Perfluorpolyether (Fluorolink C10; rot) und dem Umsetzungsprodukt mit 1,2-Diaminofluorbenzol (schwarz)

Für die Darstellung der Dithiole wurden unterschiedliche Synthesewege beschrieben. Diese waren: 1) Sulfochlorierung mit anschließender Reduktion, 2) Rhodanierung, 3) Thiocarbamat und thermische Umlagerung. In der Regel war, wenn möglich, Variante 1) am erfolgreichsten. Auf Grund der zum Teil hohen Oxidationsempfindlichkeit der Thiole (Disulfidbildung) waren die Ausbeuten z.T. sehr gering, so dass diese Arbeiten mit geringer Intensität bearbeitet wurden. Der Großteil der Polymersynthesen wurden daher mit dem „Standarddithiol“ Bis(4-Mercaptophenyl)sulfid (Abbildung 2.4) durchgeführt.

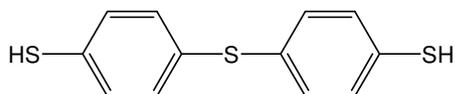


Abbildung 2.4: Bis(4-Mercaptophenyl)sulfid

2.II.1.2 Polymersynthesen

Neben den Standardmonomeren, Bis-(4-Mercaptophenyl)sulfid und dem sulfonierten und unsulfonierten Bis-(4-fluorphenyl)sulfon wurden u.a. die oben angegebenen Monomere sowie Bis-(4-hydroxyphenyl)sulfon eingesetzt. Die Bisphenole und Bisthiophenole wurden vor der Polymerisation in ihre Trimethylsilylether umgewandelt. Dieses Vorgehen hat den Vorteil, dass die Verbindungen leicht destillativ zu reinigen sind, die Löslichkeit verbessert wird, während der Polymerisation keine Säure (HF) freigesetzt wird und Trimethylsilylfluorid als leicht flüchtiges Kondensationsprodukt leicht aus dem Reaktionsgefäß entfernt werden kann. Weiterhin besteht die Möglichkeit, zumindest beim Einsatz unsulfonierter Monomere, das in äquimolaren Mengen eingesetzte Kaliumcarbonat durch katalytische Mengen eines Cäsiumsalzes zu ersetzen. Der Vorteil hier ist, dass keine großen Mengen anorganischer Salze aus der Reaktionslösung entfernt werden müssen und die Reaktionslösung im Prinzip gleich zur Herstellung der Membranen verwendet werden kann. Hier hat sich Cäsiumcarbonat als sehr wirksam erwiesen, das im Vergleich zum ebenfalls geeigneten Cäsiumfluorid weniger hygroskopisch ist und eine geringere Toxizität aufweist. Sobald aber sulfonierte Monomere (meist Na- oder K-Salze) eingesetzt werden, müssen ebenfalls mindestens äquimolare Mengen des Cäsiumsalzes verwendet werden, da während der Reaktion ein Ionenaustausch zwischen der Base/Katalysator und dem Salz der Sulfonsäure stattfindet. Natrium- bzw. Kaliumfluorid sind aber nicht in dem Maße katalytisch aktiv wie Cäsiumfluorid, so dass sich aus der Verwendung der Cäsiumsalze bei der Synthese von sulfonierten Polymeren kein Vorteil ergibt. Die weiteren Polymerisationen wurden mit Kaliumcarbonat bzw. Kaliumcarbonat/Calciumcarbonat als Base durchgeführt.

Ein aus Monomer **2** und 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylether hergestelltes Polybenzimidazol wurde dem Projektpartner MPI-FKF für die Herstellung von Blendmembranen zur Verfügung gestellt. Die Membranen aus diesem PBI und sPSO₂-220 waren jedoch sehr spröde und wurden nicht weiter charakterisiert. Die Umsetzung von **2** mit Bis-TMS-Dimercaptodiphenylsulfid und sulfoniertem Difluordiphenylsulfon ergab Produkte mit niedrigen Molekulargewichten, die keine Membran bildenden Eigenschaften aufwiesen. Es wird vermutet, dass während der Polymerisation das Benzimidazol deprotoniert wird und die damit eingebrachte negative Ladung die Reaktivität des Aromaten bzgl. einer nukleophilen Substitution stark herabsetzt. Auch die Verwendung der anderen in Abbildung 2.1 aufgeführten

Monomere führte nicht zu den gewünschten Produkteigenschaften, was zum einen auf mangelnde Molekulargewichte, hervorgerufen durch niedrige Reaktivität und Nebentreaktionen sowie zum anderen auf die Molekülstruktur selbst zurückgeführt wird. Aus diesem Grund wurden für die weiteren Arbeiten Oligoethersulfone als Weichsegment in die Polysulfonkette eingebaut. Diese Oligoethersulfone wurden mit definierten Molmassen und definierten Endgruppen als „Makromonomere“ eingesetzt (siehe auch **Abbildung 2.5**).

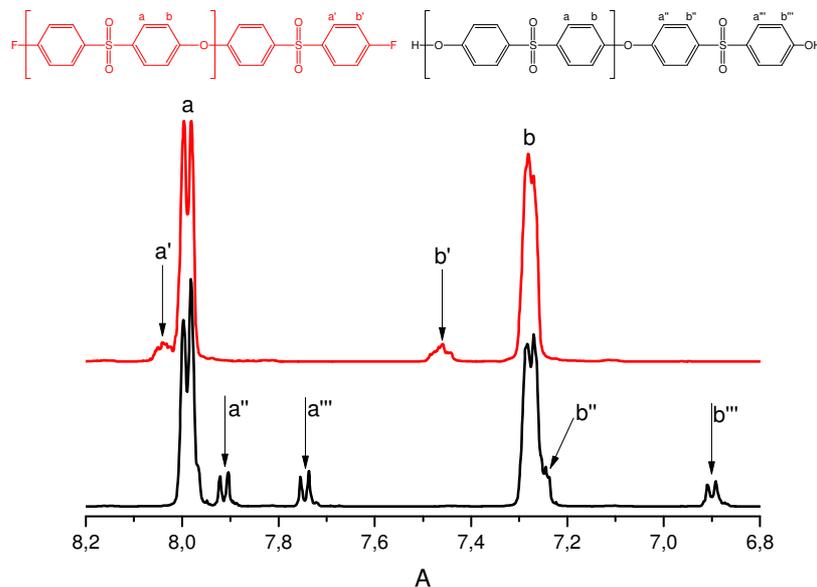


Abbildung 2.5: ^1H -NMR Spektren von PES-Oligomeren mit definierten Endgruppen, die Endgruppensignale sind jeweils mit Pfeilen gekennzeichnet.

Multiblockcopolymeren wurden auf drei unterschiedlichen Wegen hergestellt.

Route 1 „pseudo“-Multiblockcopolymeren:

Bei diesem Ansatz wurden die Monomere (sulfonyliertes Bis-(4-Fluorphenyl)sulfon, Bis-(4-Mercaptophenyl)sulfid und ein OH-terminiertes Oligoethersulfon) zunächst in NMP gelöst und anschließend mit Kaliumcarbonat versetzt. Zum Starten der Reaktion wird der Ansatz auf 130°C erhitzt. Bei dieser Temperatur reagiert zunächst überwiegend das Thiolmonomer mit dem Difluorbaustein. Nach einer Reaktionszeit von 6 Stunden wird die Temperatur auf 180°C erhöht, so dass jetzt auch das Oligoethersulfon in die Kette eingebaut werden kann. Zur Erhöhung der

Ionenaustauscherkapazität wurden die Polymere vor dem Oxidationsschritt durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure behandelt.

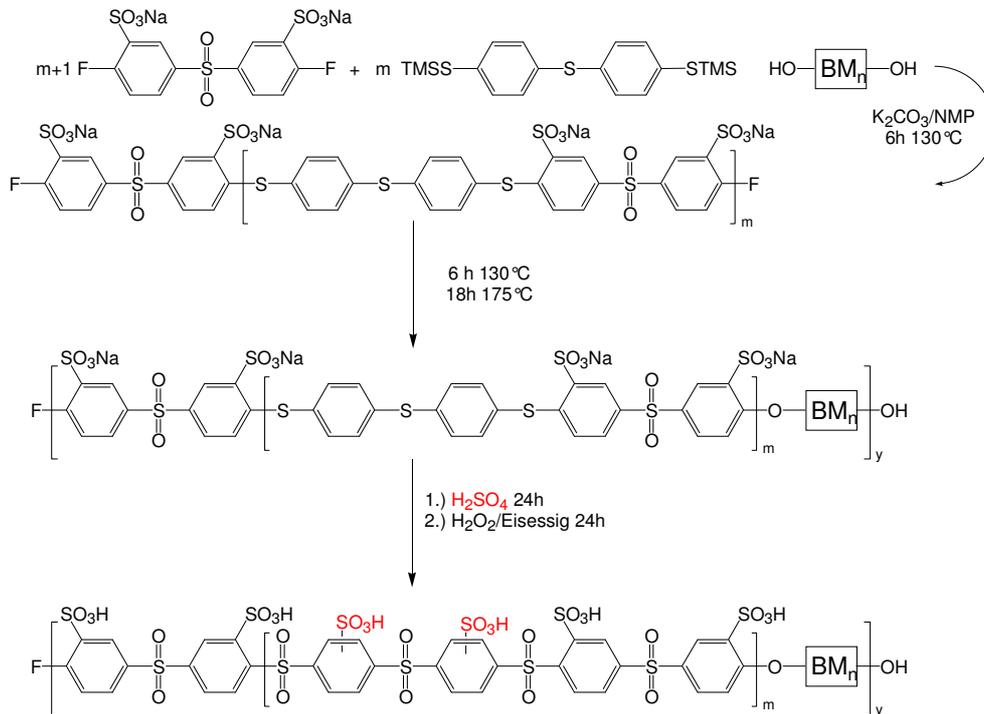


Abbildung 2.6: Schema zur Darstellung der „pseudo“-Multiblockcopolymeren

Route 2 „echte“-Multiblockcopolymeren:

Bei dieser Route wurden zunächst Hydroxygruppen terminierte Oligoethersulfone synthetisiert und die Molekulargewichte mittels NMR bestimmt. In einem zweiten Schritt erfolgte die Umsetzung der Hydroxygruppen mit entweder Hexafluorbenzol oder Dekafluorbiphenyl. Durch Einsatz eines großen Überschusses der Perfluorverbindungen konnte eine Kopplung der Oligomere weitestgehend unterbunden werden. Für die weitere Umsetzung zu den Blockcopolymeren wurden sulfonierte Oligosulfidsulfone mit Thiolendgruppen synthetisiert, die, ohne isoliert zu werden, mit den Perfluorverkappten Oligoethersulfonen reaktiv gekoppelt wurden.

Zur Erhöhung der Ionenaustauscherkapazität wurden die Polymere vor dem Oxidationsschritt durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure nachsulfoniert (Abbildung 2.7).

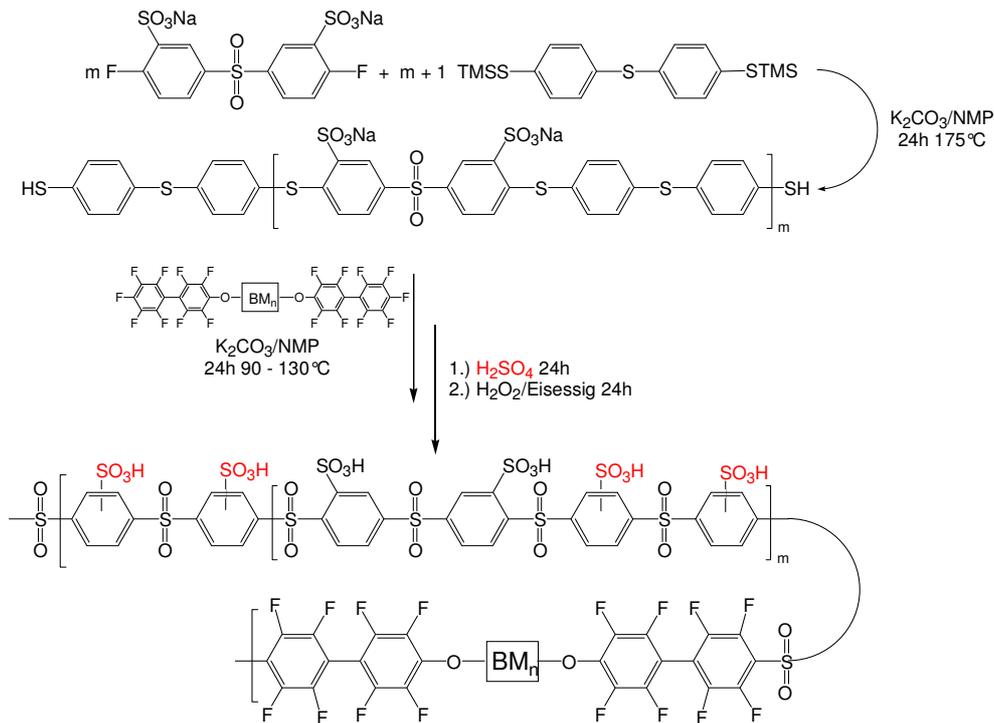


Abbildung 2.7: Schema zur Darstellung der „echten“-Multiblockcopolymere

Route 3 ABA-Triblockcopolymere mit hochverzweigten sulfonierten Endblöcken:

Bei diesem Ansatz wird ein Hydroxy-terminiertes Polyethersulfon zunächst mit Dekafluorbiphenyl oder Hexafluorbenzol verkappt. Die Ankopplung der endständigen hochverzweigten Blöcke erfolgt durch Umsetzung der Fluoratome der Endgruppen mit einem A_2B -Monomer wie z.B. Difluorthiophenol (Abbildung 2.1: Verbdg. **12a** und **12b**). Die Protonentauscherfunktionalitäten werden durch selektive Nachsulfonierung der hochverzweigten Blöcke eingebracht (Abbildung 2.8).

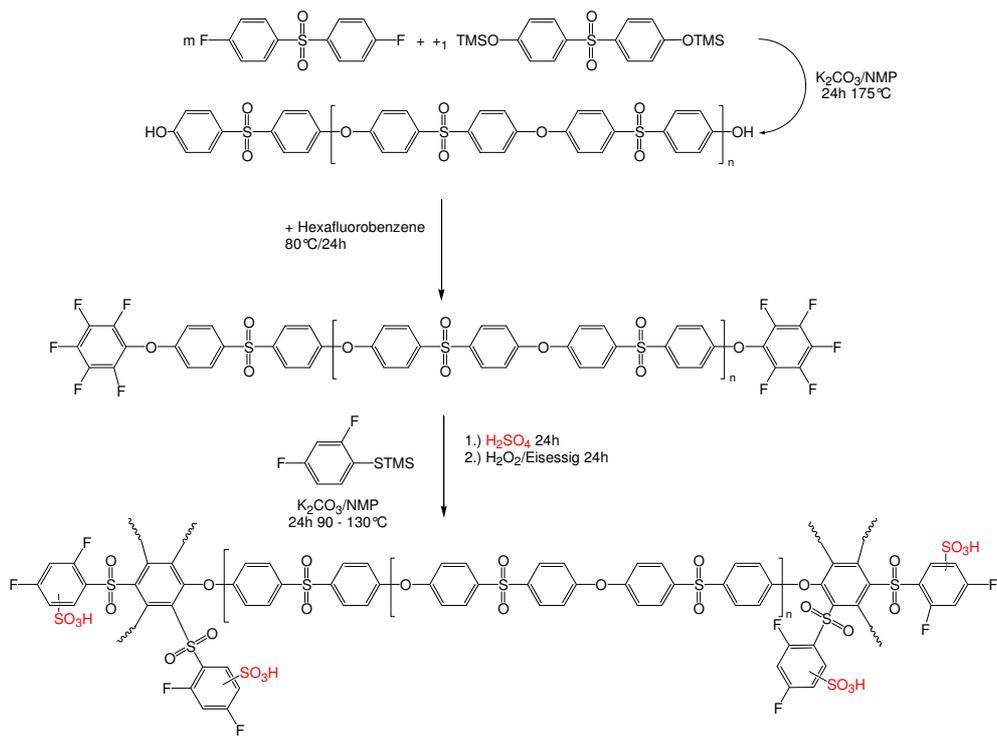


Abbildung 2.8: Schema zur Darstellung ABA-Triblockcopolymerer mit hochverzweigten sulfonierten Endblöcken

2.II.1.3 Charakterisierung der Membranen

Wie aus Tabelle 2.1 hervorgeht, konnten die „pseudo“-Multiblockcopolymere mit kurzen sulfonierten Blocksegmenten in hohen Molmassen und mit relativ engen Molmassenverteilungen erhalten werden. Zieht man die Molmassen der verwendeten Oligomere heran, so ergibt sich für die Blockcopolymere eine mittlere Blockzahl zwischen 8 und 13. Diese Werte beziehen sich auf die zahlenmittleren Molmassen M_n , die aus den GPC-Messungen erhalten wurden.

Tabelle 2.1: Zusammenstellung der Eigenschaften der „pseudo“-Multiblockcopolymere-I

Nr	m*	n**	η_{inh}^{***} dl/g	Mw**** g/mol	Mn g/mol	IEC _{theo} ***** mmol/g	IEC _{titr.} mmol/g
310	1	8	1,31	108000 ⁺	38000 ⁺	1,36	1,22
294	1	11	0,77	70000	30000	1,00	0,89
316	2	13	1,01	98000 ⁺	36000 ⁺	1,44	1,36
302	2	16	1,36	119000 ⁺	44000 ⁺	1,08	0,95

* m = Länge Oligosulfidsulfonblock (aus Monomerzusammensetzung)

** n = Länge Oligoethersulfonblock (aus NMR-Spektren)

*** gemessen in DMAc; 25 °C; c = 2 g/L

**** aus GPC-Messungen; DMAc + 2 Vol.-% Wasser + 3 g/L LiCl

***** IEC ohne Nachsulfonierung

+ die Daten stammen von den Polymeren in oxidierter Form, da die Basispolymere kein Signal in der GPC gaben

Um die Ionenaustauscherkapazität weiter zu erhöhen, wurden die nicht oxidierten Basispolymere durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure bei Raumtemperatur nachsulfoniert. Unter diesen Reaktionsbedingungen erfolgt nur eine Sulfonierung des Thiolbausteins, jedoch keine Sulfonierung des Oligoethersulfons. Die Ergebnisse in Tabelle 2.2 lassen den Schluss zu, dass durch die Nachsulfonierung mit konz. Schwefelsäure **nur eine** zusätzliche Sulfonsäuregruppe in den Sulfidsulfonblock (Thiolbaustein) eingebracht wird (Abbildung 2.9). Reaktionszeiten \gg 24 h bewirkten keine weitere Erhöhung der Ionenaustauscherkapazität. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 60 °C oder die Verwendung stärkerer Sulfonierungsmittel wie z.B. Chlorsulfonsäure führten neben der gewünschten Sulfonierung des Sulfidsulfonblocks auch zu einer Sulfonierung des Oligoethersulfonblocks.

Tabelle 2.2: Einfluss der Nachsulfonierung auf die Eigenschaften von „pseudo“-Blockcopolymeren-I

Nr	Kommentar	IEC _{theo.} (mmol/g) nachsulfoniert		IEC _{titr.} (mmol/g)	W.-Aufn %	Qu-Länge %	
		+ 1 SO ₃ H	+ 2 SO ₃ H				
294	Basispolymer	0,99	-	-	0,89	27	5
298	294 oxidiert.	0,97	-	-	0,87	22	6
297	294 nachsulf. 7 h	-	1,24	1,41	1,07	27	4
299	297 oxidiert	-	1,21	1,38	0,97	24	6
302	Basispolymer	1,08	-	-	0,95	30	5
307	302 oxidiert	1,05	-	-	0,97	18	6
308	302 nachsulf. 6 h; ox.	-	1,39	1,63	1,19	32	4
309	302 nachsulf. 23 h; ox.	-	1,39	1,63	1,20	33	4
310	Basispolymer	1,36	-	-	1,22	41	7
311	310 oxidiert	1,32	-	-	1,16	32	7
312	310 nachsulf. 7 h; ox.	-	1,61	1,88	1,30	38	8
313	310 nachsulf. 24 h; ox.	-	1,61	1,88	1,35	45	8
314	310 nachsulf. 48 h; ox.	-	1,61	1,88	1,35	45	10
315	310 nachsulf. 72 h; ox.	-	1,61	1,88	1,34	42	7
316	Basispolymer	1,44	-	-	1,36	48	16
317	316 oxidiert	1,38	-	-	1,21	34	8
316a	316 nachsulf. 14 h; ox.	-	1,83	2,18	1,57	72	26

Wasseraufnahme und Längenänderung der Proben mit niedriger Ionentauscherkapazität (bis ca. 1,2 mmol/g) liegen im Bereich von Nafion. Mit steigender Ionentauscherkapazität steigt erwartungsgemäß auch die Wasseraufnahme und die Quellung. Auffällig ist, dass die oxidierten Proben zwar ähnliche Quellungswerte aufweisen wie nicht oxidierten, jedoch die Wasseraufnahme z.T. deutlich reduziert ist. Dieses Verhalten kann auf die höhere Kettensteifigkeit der Polymerketten in der oxidierten Form zurückgeführt werden. Auch wenn die Gesamtionentauscherkapazitäten relativ niedrig sind, so sind die lokalen Ionentauscherkapazitäten der sulfonierten Blöcke mit 4,26 mmol/g (nicht oxidierte Form) bzw. 3,75 mmol/g (oxidierte Form) sehr hoch. Alle Polymere, die in Tabelle 2.2 aufgeführt sind, geben klare bis leicht trübe Filme, die sowohl im trockenen als auch im feuchten Zustand flexibel sind.

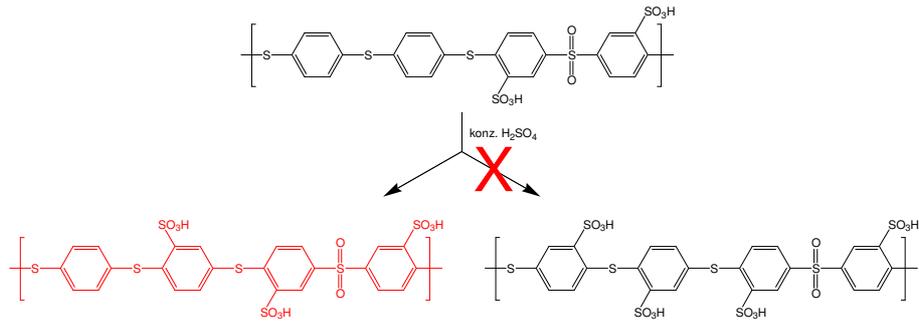


Abbildung 2.9: Schema angenommener Verlauf der Nachsulfonierung von Polyphenylensulfidsulfonen

Die „pseudo“-Blockcopolymeren aus Tabelle 2.2 weisen im Temperaturbereich bis 100 °C und bei 100% relativer Feuchte trotz der geringen Ionenaustauscherkapazität ansprechende Leitfähigkeiten auf (Abbildung 2.10), die bei den nachsulfonierten und oxidierten Proben z.T. über den Werten von Nafion liegen. Hier ist deutlich der leitfähigkeitssteigernde Effekt der Nachsulfonierung zu erkennen. Während die Oxidation der Proben in der Regel eine Ansenkung der Leitfähigkeit zur Folge hat (Erhöhung der Molmasse), bewirkt die Nachsulfonierung zusammen mit der Oxidation eine zum Teil deutliche Erhöhung der Leitfähigkeit.

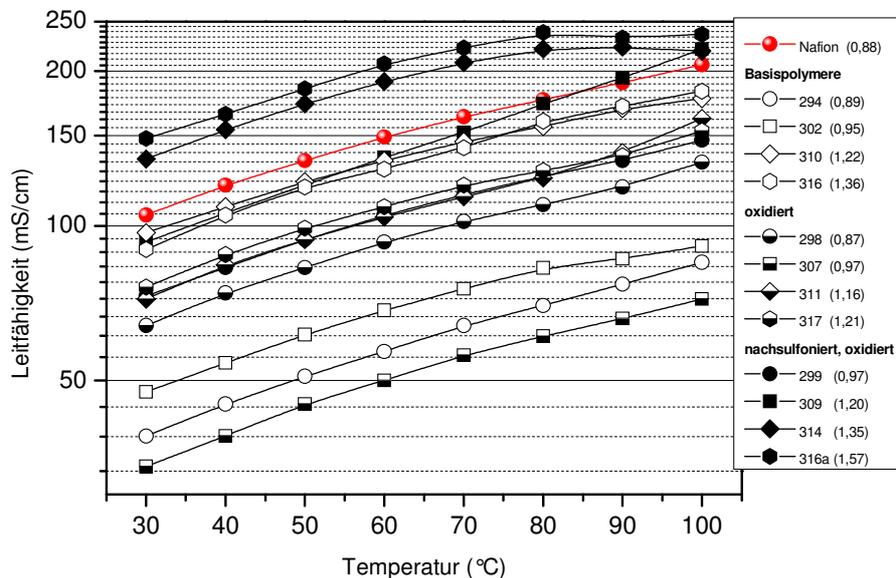


Abbildung 2.10: Protonenleitfähigkeiten bei 100% r.F. von Blockcopolymeren unterschiedlich langen Polyethersulfonblöcken, aber vergleichbar langen sulfonierten Blöcken (in Klammern IEC).

Bei Temperaturen bis ca. 120 °C (entspr. 50% r.F.) weisen die Membranen mit Ionentauscherkapazitäten > 1,2 mmol/g noch ähnliche Leitfähigkeiten wie Nafion und einem phasensepariertem Blend aus s220/PBI mit einer Ionentauscherkapazität von 2,6 mmol/g auf (Abbildung 2.11). Ab Temperaturen > 120 °C und entsprechend geringen rel. Feuchten (Hydratation der Membranen) fallen die Leitfähigkeiten auch im Vergleich zu Nafion stark ab. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten wird im Bericht des MPI-FKF gegeben.

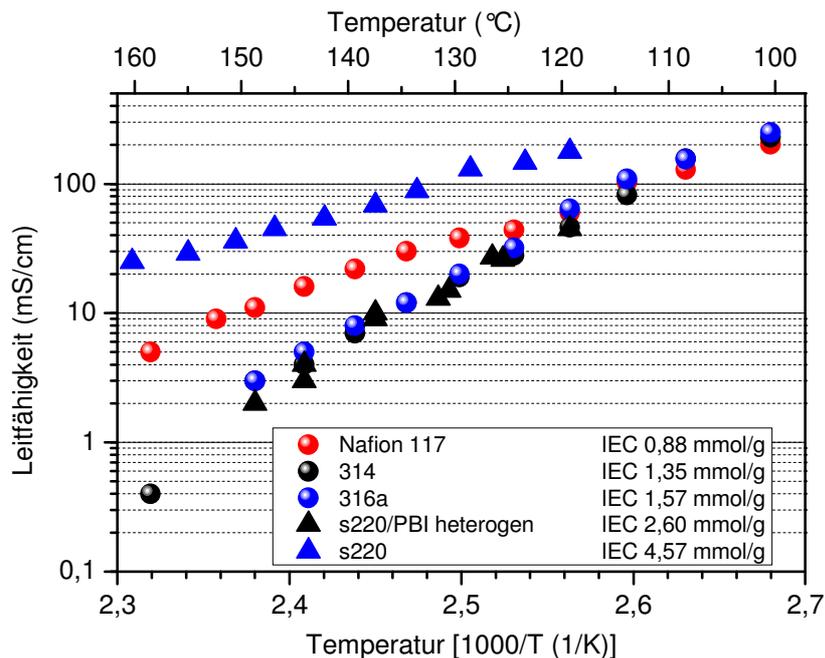


Abbildung 2.11: Leitfähigkeiten von Blockcopolymeren bei Temperaturen ≥ 100 °C und rel. Feuchten $\leq 100\%$ ($p_{H_2O} = 1 \text{ atm}$) im Vergleich mit Nafion und s220-Proben

In **Tabelle 2.3** sind die Eigenschaften von ebenfalls „pseudo“-Blockcopolymeren zusammengefasst, die jedoch längere, speziell sulfonierte, Oligomersegmente aufweisen, als die Proben aus Tabelle 2.2. Ziel war es zum einen höhere Ionentauscherkapazitäten zu realisieren und zum anderen eine mögliche Phasenseparation zwischen sulfonierten und unsulfonierten Bereichen zu unterstützen.

In Abbildung 2.12 sind die Glasübergangstemperaturen (T_g) von Blockcopolymeren mit unterschiedlich langen Blöcken, sowohl Polyethersulfon als auch Polysulfidsulfon bzw. Polyphenylsulfon, aufgezeigt. Die Glasübergangstemperaturen wurden aus der zweiten Aufheizkurve ermittelt. Deutlich zu erkennen ist, dass die

Erweichungstemperatur der Polyethersulfone mit steigendem Molekulargewicht steigt. Dieser Trend ist auch, mit Ausnahme der Probe mit den kürzesten Blöcken, für die nicht-oxidierten Blöcken zu verzeichnen, was auf eine mögliche Phasenseparation zwischen den sulfonierten und unsulfonierten Blöcken hinweist. Die oxidierten Proben zeigen hingegen einen einheitlichen Tg von ca. $235\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$. An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass Polyphenylensulfone (sulfoniert und unsulfoniert) keinen thermischen Phasenübergang bis 500 °C aufweisen. Abbildung 2.13 zeigt exemplarisch die DMA-Kurve der Probe 307. Auch hier ist ein Tg zu beobachten, allerdings liegt der ermittelte Wert mit 270 °C deutlich über dem, der mittels DSC ermittelt wurde (237 °C).

Tabelle 2.3: Eigenschaften von „pseudo“-Multiblockcopolymeren-II
(Proben aus NMP-Lösung hergestellt; Vakuumtrockenschrank 60 °C , 80 °C)

Probe*	M _n (g/mol) PSS PSO ₂	PES	IEC _{theo} ^{***} (mmol/g)	IEC _{titr.} (mmol/g)	Wasser- aufnahme (wt.-%)	Δ Länge (%)	Δ Dicke (%)	η _{inh.} dl/g
340	2200 (m=3)	4100	1,36	1,09	41	11	11	0,88
342 (340 ns,ox)	2800	4100	1,59	1,34	55	10	50	1,15
343	2900 (m=4)	6000	1,13	1,41	65	11	28	1,04
345 (343 ns,ox)	3600	6000	1,46	1,68	99	28	21	1,12
346	1600 (m=2)	3500	1,72	1,40	61	13	26	1,40
348 (346 ns,ox)	2000	3500	1,45	1,70	127	15	38	1,19
349	3500 (m=5)	8400	1,01	0,82	28	3	14	0,67
351 (349 ns,ox)	4400	8400	1,33	1,05	35	7	16	0,95
352	4700 (m=7)	8400	1,07	1,44	44	6/9	16	0,64
354 (352 ns,ox)	5000	8400	1,49	1,34	44	13/7	13	0,85

* ns = nachsulfoniert; ox = oxidiert

** 4100: n = 18; 6000: n = 26; 3500: n = 15; 8400: n = 36

*** berechnet für eine eingeführte Sulfonsäuregruppe pro Thiolbaustein

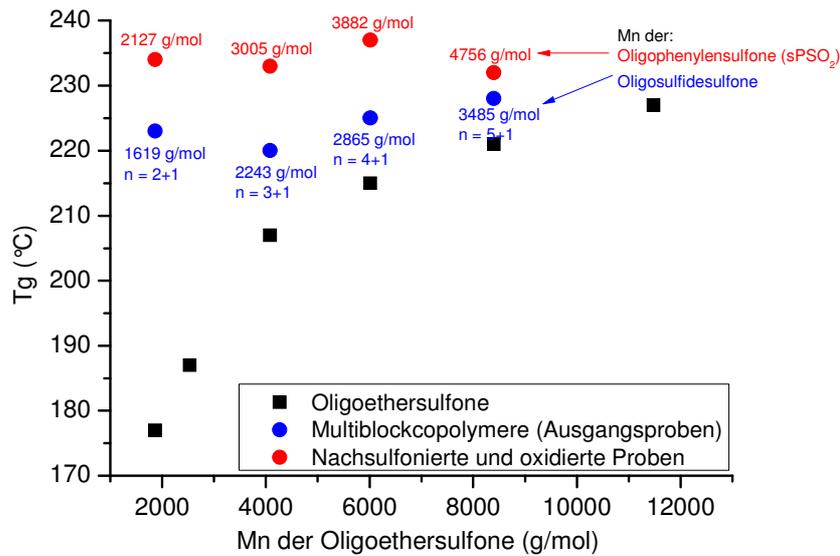


Abbildung 2.12: Thermische Eigenschaften von „pseudo“-Blockcopolymeren-II mit unterschiedlich langen Blöcken

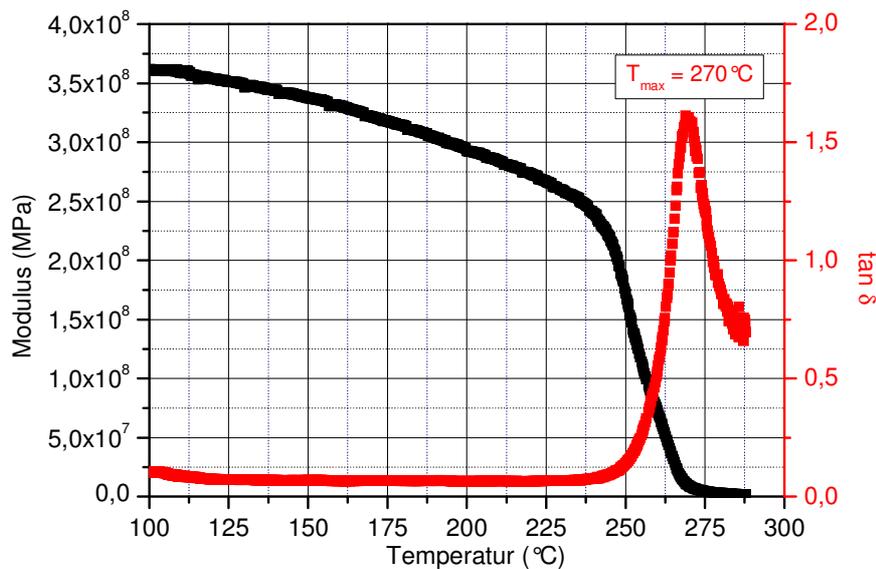


Abbildung 2.13: DMA-Kurve der Probe 307 gemessen bei der FuMa Tech GmbH

Einen interessanten Effekt auf die Membraneigenschaften hat die Wahl des Lösungsmittel für die Membranherstellung. Wie in Abbildung 2.14 dargestellt, nehmen aus NMP (N-Methyl-2-pyrrolidon) hergestellte Membranen deutlich mehr Wasser auf, als aus DMAc (Dimethylacetamid) hergestellte Proben. Eine höhere Trocknungstemperatur und eine damit einhergehende kürzere Trocknungszeit führt, unabhängig vom Lösungsmittel, zu „kompakteren“ Membranen, die weniger Wasser aufnehmen. Auch die

Ionenaustauscherkapazitäten zeigen eine leichte Abhängigkeit vom Lösungsmittel. Es ist jedoch auffällig, dass die aus DMAc hergestellten Proben „zweiphasig“ sind. Das heißt, die Luftseite ist klar während die Glaseite trüb ist. Hieraus ergibt sich, dass sich durch ein schnelles Abdampfen des Lösungsmittels den unterschiedlichen Segmenten des Blockcopolymers keine Möglichkeit bietet, sich zu entmischen. Für DMAc-Proben wurden leicht höhere Werte bestimmt als für NMP-Proben. Der Einfluss des Lösungsmittels und der Trocknungstemperatur/ -zeit spiegelt sich auch in den Leitfähigkeiten wider (Abbildung 2.15). Hier zeigen die aus DMAc hergestellten Proben die höheren Leitfähigkeiten, obwohl diese eine geringere Wasseraufnahme aufweisen. Dieses Verhalten kann im wesentlichen auf eine unterschiedliche Morphologie, hervorgerufen durch die unterschiedlichen Lösungsmittel, der Membranen zurückgeführt werden. So ist vorstellbar, dass in den DMAc-Proben eine höherer Phasenseparation stattgefunden hat als in den NMP-Proben. Das führt zum einen dazu, dass in den sulfonierten Domänen eine höhere Sulfonsäuregruppenkonzentration vorliegt als in Proben mit geringerer Phasenseparation (höhere Leitfähigkeit) und zum anderen, dass die Wasseraufnahme und damit die Quellung der im wesentlichen unsulfonierten Domänen auf Grund der geringeren Sulfonsäuregruppenkonzentration deutlich geringer ausfällt als in Proben mit geringerer Phasenseparation. Insgesamt ist aber erstaunlich, dass die Proben trotz der relativ hohen Ionenaustauscherkapazitäten nur geringe Leitfähigkeiten aufweisen.

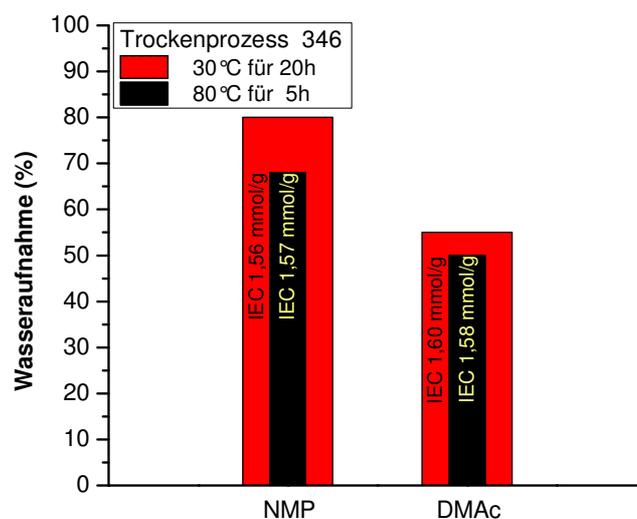


Abbildung 2.14: Einfluss des Lösungsmittels und der Trocknungstemperatur auf die Wasseraufnahme von Ionenaustauschermembranen

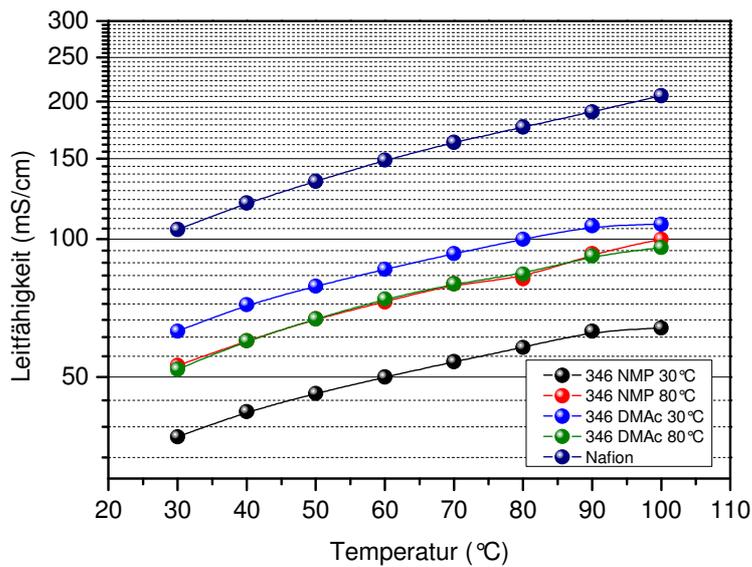


Abbildung 2.15: Einfluss des Lösungsmittels und der Trocknungstemperatur auf die Protonenleitfähigkeit von Ionentauschermembranen (100% r.F.)

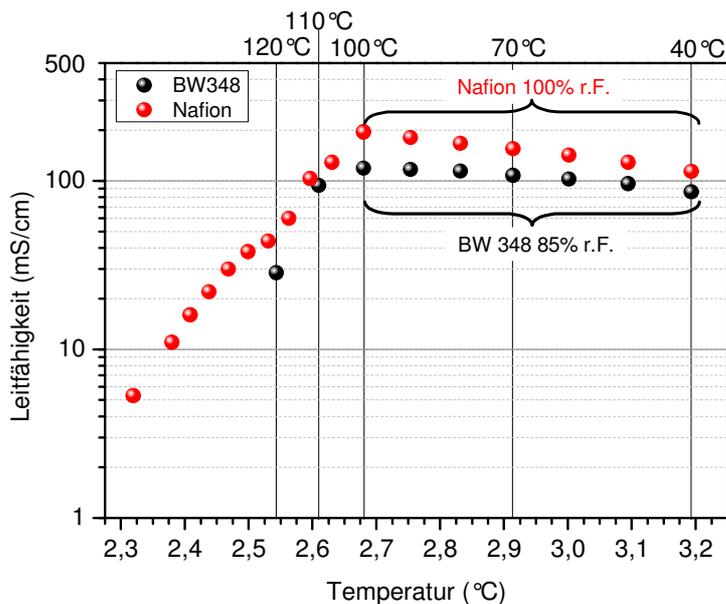


Abbildung 2.16: Protonenleitfähigkeit von BW348 (IEC 1.70 mmol/g) bei 85% r.F.

Wie bereits aus Tabelle 2.3 ersichtlich weist die Probe eine relativ hohe Ionentauscherkapazität und damit auch eine bereits bei Raumtemperatur hohe Wasseraufnahme auf. Diese Eigenschaft führt dazu, dass die Probe bei erhöhten Temperaturen und 100% r.F. sehr stark quillt bzw. sich auflöst. Aus diesem Grund wurden die Leitfähigkeitsmessungen bis 100°C bei 85% r. F. durchgeführt (s. Abbildung 2.16). Wie bei den anderen Proben ist Leitfähigkeit bis ca. 100°C mit der

von Nafion vergleichbar, jedoch bricht auch bei dieser Probe die Leitfähigkeit bei höheren Temperaturen und geringen relativen Feuchten stark ein. Zudem ist die Probe bei dem Versuch bei 130°C die Leitfähigkeit zu bestimmen, an der Arbeitselektrode gerissen.

Die „echten“ Blockcopolymere weisen bei vergleichbaren Molekulargewichten (abgeleitet aus η_{inh}) ähnliche Eigenschaften wie die „pseudo“Blockcopolymere auf (siehe Tabelle 2.4, Abbildung 2.17). Wie schon bei den zuvor diskutierten Proben liegen die Leitfähigkeiten bei hoher Befeuchter im Bereich von Nafion. Sobald die Befeuchtung unter 100% fällt, sinkt die Leitfähigkeit jedoch stärker ab als bei Nafion. Sicherlich weisen die echten Blockcopolymere definierte Strukturen auf als die „Pseudo“Blockcopolymere. Da beide Polymerarten ähnliche Eigenschaften aufweisen, das Syntheseverfahren für die „pseudo“Blockcopolymere jedoch einfacher ist, ist es nach dem jetzigen Stand der Erkenntnis vollkommen ausreichend letztere Polymere herzustellen.

Tabelle 2.4: Eigenschaften „echte“ Blockcopolymere

Probe	BW 417	BW 424	BW 419	BW425
Blocklängen m/n*		10/20		20/40
Molmasse Blöcke		4500/4500		9000/9000
T_g (°C)	216°C	225°C	217°C	223°C
IEC_{titr.} (mmol/g)	0,92	1,30	0,99	1,32
Wasseraufnahme (wt.-%)	13	48	32	55
Quellung z/x (%)	16/6	30/16	20/8	17/21
η_{inh} (dl/g)	0,93	0,81	-	-

* m = Länge Polyphenylensulfon (sulfoniert); n = Länge Polyethersulfon (unsulfoniert)

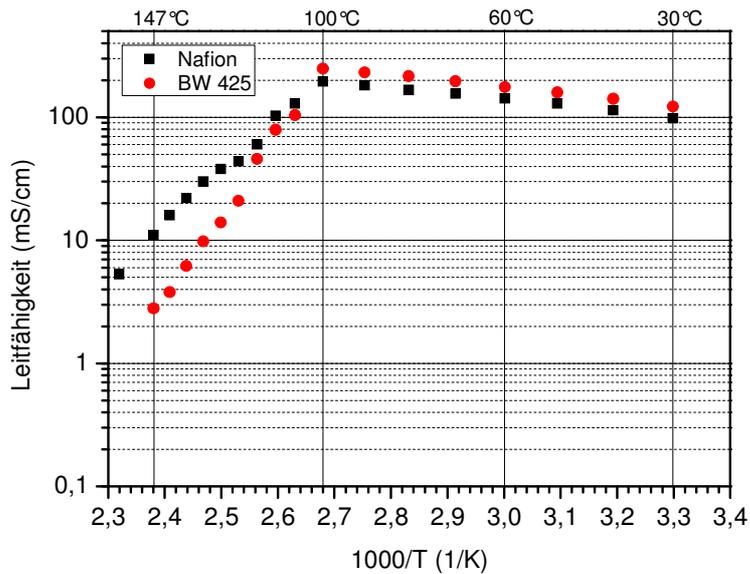


Abbildung 2.17:

Im Laufe des Projekts wurde die Idee geboren, das reine sulfonierte Poly(phenylensulfon) (sPSO₂; s220) zu vernetzen („kleine Partikel“) und in eine inerte, flexible Matrix einzubetten. Dies sollte die Wasserlöslichkeit bzw. Quellfähigkeit des Polymeren stark einschränken ohne die sehr gute elektrischen Eigenschaften zu mindern. Versuche, sPSO₂ direkt zu vernetzen (z.B. Sulfonimidbildung) waren jedoch nicht erfolgreich. Hochverzweigte Polymere besitzen eine sehr kompakte Struktur, die es erlauben sollte, einen sehr hohen Sulfonierungsgrad ohne allzu hohe Quellung zu realisieren. Da hochverzweigte Polymere selbst keine filmbildenden Eigenschaften aufweisen, wurde Triblockcopolymer synthetisiert, die diese Polymerklasse als Endblock aufweisen (s. Abbildung 2.8). Abbildung 2.18 zeigt die ¹H-NMR-Spektren der reinen hochverzweigten Polymere aus 2,4-Difluorothiophenol. Alle Polymere sind in DMSO löslich, auch das oxidierte Produkt HVZ-PSO₂. Die Glasübergangstemperaturen sind deutlich niedriger als die der linearen Polymere und liegen zwischen 75°C (HVZ-PPS) und 215°C (HVZ-sPSO₂). Die Ionentauscherkapazitäten die im Bereich von 1 mmol/g liegen (Sulfonierung durch Behandlung mit konz. H₂SO₄) lassen schon erahnen, dass eine vollständige (Nach)Sulfonierung dieser Struktureinheiten nicht einfach ist.

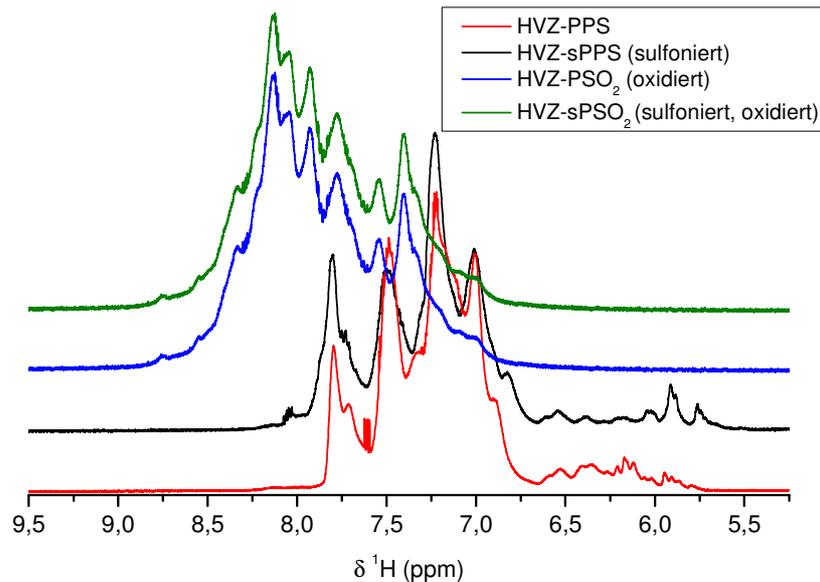


Abbildung 2.18: ^1H -NMR-Spektren hochverzweigter Polyphenylensulfide und -sulfone

Trotzdem wurde exemplarisch ein Blockcopolymer aus einem Polyethersulfon ($M_n = 14500 \text{ g/mol}$), verkappt mit Dekafluorbiphenyl und 2,4-Difluorthiophenol umgesetzt. Die Nachsulfonierung erfolgte mit Chlorsulfonsäuretrimethylsilylester in Chloroform. Es wurde ein Material mit einer IEC von $1,07 \text{ mmol/g}$ (nach Oxidation) erhalten. Die Wasseraufnahme lag mit 27% im Bereich von Nafion, wohingegen die Quellung (x,y-Richtung) nur etwa 8% betrug. Trotz der geringen Ionentauscherkapazität wurden Leitfähigkeiten von 151 mS/cm bei 107°C (78% r.F.) bzw. 69 mS/cm bei 112°C (66% r.F.) erreicht. Nafion weist unter diesen Bedingungen Leitfähigkeiten von 129 mS/cm respektive 103 mS/cm auf. Durch Vergrößerung des hochverzweigten Blockes könnte es möglich sein, den Leitfähigkeitsabfall bei hohen Temperaturen und geringen Feuchten zu überwinden. Jedoch steigt mit steigendem Anteil des hochverzweigten Blockes auch die Sprödigkeit des Materials wiederum an. Auch hier fällt auf, dass die Leitfähigkeit bei höherer Temperatur (geringerer rel. Feuchte) schneller einbricht als bei Nafion. Allgemein wurde dieses Phänomen bei allen Proben beobachtet, die im Rahmen von HiPEM bereitgestellt wurden. SAXS-Untersuchungen im Rahmen von HiPEM-FKF haben gezeigt, dass die typische Morphologie des reinen sPSO_2 (s220) durch die Modifizierungen verloren geht.

2.II.1.4 Zusammenfassung

Im Rahmen des Teilprojektes HiPEM-IPFDD wurden erfolgreich Blockcopolymerer auf der Basis von sulfoniertem Polyphenylensulfon und Polyethersulfon mit hohen Molekulargewichten synthetisiert. Aus diesen Materialien konnten transparente und sowohl im trockenem als auch feuchten Zustand flexible und mechanisch stabile Membranen erhalten werden. Diese Membranen zeigen trotz relativ geringer Ionentauscherkapazität ($< 2 \text{ mmol/g}$) bei Temperaturen bis ca. 130°C vergleichbare oder z.T. bessere Leitfähigkeiten wie Nafion[®]. Bei Temperaturen $> 130^\circ\text{C}$ und/oder geringer Befeuchtung fallen die Leitfähigkeiten jedoch deutlich stärker ab als die bei Nafion oder dem vollsulfonierten Polyphenylensulfon (sPSO₂ S220). Dies wurde auf das Fehlen der für sPSO₂ (S220) typischen Nahordnung (nachgewiesen durch SAXS-Messungen) zurückgeführt. Zumindest bei Temperaturen bis ca. 130°C können diese Materialien in der Brennstoffzelle eingesetzt werden. 3-Blockcopolymerer mit hochverzweigten sulfonierten Endblöcken sind eine erfolgversprechende Variante zu den Multiblockcopolymeren, da diese bereits bei niedrigen Sulfonierungsgraden (Ionentauscherkapazitäten) ansprechende Leitfähigkeiten aufweisen und die Synthese durch Verwendung von AB₂-Monomeren sehr viel einfacher ist als die der Multiblockcopolymerer.

2.II.1.5 Danksagung

HiPEM-IPFDD bedankt sich bei allen Verbundpartnern und Mitarbeitern für die sehr gute und konstruktive Zusammenarbeit und beim BMBF für die finanzielle Unterstützung der Arbeiten.

2.II.1.6 Publikationen

Während der Projektphase wurden keine Ergebnisse aus diesem Teilprojekt in Fachzeitschriften publiziert. Es ist jedoch geplant, mit den anderen Partnern in einer gemeinsamen Publikation die erhaltenen Ergebnisse zu veröffentlichen. Das Manuskript ist in Vorbereitung.

**Abschlussbericht
HiPEM-DKI**

0 3 S F 0 3 2 3 B

**„Sulfonierte Polysulfone erhöhter Trockenfähigkeit
und verringerter Quellbarkeit“**

im Rahmen des **Verbundprojektes: PEM-FC**

**Hochleistungs-Protonenaustauschermembranen für FC-Anwendungen
auf der Basis sulfonierter Polysulfone (HiPEM)**



im Rahmen des Netzwerks
„PEM-Brennstoffzellen“

im Rahmen des BMBF-Förderschwerpunkts:
**„Netzwerke Grundlagenforschung erneuerbare Energien und
rationelle Energiegewinnung“**

Förderzeitraum: 01.01.2007 – 31.12.2009

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministerium für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 03SF0323A gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Name: Prof. Dr. Matthias Rehahn
Institution: Deutsches Kunststoff-Institut,
Adresse: Schlossgartenstrasse 6, D-64289 Darmstadt
Telefon: 06151 - 16 2104
Fax: 06151 - 29 2855
E-Mail: mrehahn@dkl.tu-darmstadt.de

3.1 Kurzdarstellung

3.1.1 Aufgabenstellung

Ziel des Vorhabens war die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Membranen aus sulfonierten Polyphenylensulfonen (s-PPS). Die zentrale Strategie, auf der die vorgesehenen Studien basierten, bestand darin, das s-PPS in Block- oder Pfropfcopolymere einzubinden und/oder mit Blendpartnern zu kombinieren, die elektronenreiche Aromaten aufweisen und daher mit den elektronenarmen Aromaten des s-PPS intensive elektronische Nebervalenz-Wechselwirkungen eingehen. Durch diese Wechselwirkungen sollte das mechanische Verhalten der Membranen grundlegend zu verbessern sein (erschwerte Rissfortpflanzung, verbesserte Zähigkeit etc.), ohne gleichzeitig den Protonentransport inakzeptabel zu beeinträchtigen. Auch sollte diese Strategie das Quellverhalten der Membranen signifikant verbessern.

Essenzielles Teilziel dieses Vorhabens war in Verbindung damit das Erarbeiten leistungsfähiger Reaktionsbedingungen zur sPPS-Synthese, die zuverlässig Produkte a) hoher Molmasse und b) definierter Kettenendgruppen gewährleisten. Die hohen Molmassen des s-PPS bedingen das hinreichend effektive Verhakungsnetzwerk, das für die notwendige mechanische Membranfestigkeit sorgt. Die definierten Kettenendgruppen sind wiederum essenziell, um überhaupt den Aufbau von Blockcopolymeren realisieren zu können. Damit galt im Rahmen dieses Teilprojektes der Etablierung leistungsfähiger Syntheseverfahren für das gerade im Labormaßstab nicht trivial und kaum reproduzierbar zugängliche s-PPS besonderes Gewicht. Zusätzlich war es aus praktischen Erwägungen auch ein wichtiges Anliegen zu testen, ob anstelle der heute eingesetzten, teuren fluorfunktionalisierten Monomere solche mit Chlorfunktionalitäten genutzt werden können.

3.1.2 Voraussetzungen

Der Antragsteller arbeitet seit vielen Jahren im Bereich der Synthese, der Charakterisierung und der Struktur-Eigenschafts-Korrelationen von Thermoplasten, Hochleistungspolymeren und Funktionspolymeren, wie sie die in diesem Projekt zentralen Polyelektrolyte darstellen. Während der vergangenen 10 Jahre hat er zusätzlich mit lebenden und kontrollierten Polymerisationsverfahren Blockcopolymere entwickelt und mit den Studien zu deren Phasenverhalten einen weiteren Arbeitsschwerpunkt entwickelt. Alle diese Arbeitsfelder bilden in ihrer

Kombination eine solide Basis zur Bearbeitung auch des Projektes, zu dem hier berichtet wird.

Neben der synthetischen Kompetenz war auch die apparative Infrastruktur, vor allem im Bereich der Polymeranalytik, umfassend verfügbar. Beispielsweise konnte das exzellente chromatographische Equipment und die Kompetenz der Abteilung Analytik des DKI intensiv genutzt werden.

3.1.3 Planung und Ablauf

Die Arbeitspakete wurden streng nach Arbeitsplan angegangen. Allerdings zeigte sich bald, dass die reproduzierbare Synthese hochmolekularer, konstitutionell und hinsichtlich ihrer an den Kettenenden enthaltenen funktionellen Gruppen einheitlicher sulfonierter Polyphenylensulfone gerade in Maßstäben, wie sie in Forschungslaboratorien realisierbar sind, größere Probleme bereitet als zu Projektbeginn erwartet. Offenbar können während dieser heterogen verlaufenden Reaktion erhebliche Nebenreaktionen auftreten. Diese bedurften einer fundierten Analyse und Optimierung der Synthesebedingungen. Aus diesem Grunde wurde vereinbart, dass sich das HiPEM-Teilprojekt des DKI mit einem besonderen Schwerpunkt der Frage der Identifizierung der Nebenreaktionen widmet und versucht, Maßnahmen zu deren Vermeidung zu finden. Die offenen Fragen konnten weitgehend geklärt werden, die verbliebene Zeit genügte dann jedoch nicht mehr für mehr als eine orientierende Umsetzung der Erkenntnisse im Sinne der angestrebten Blockcopolymeren und Membranen. Mit dem nun verfügbaren Wissen sollte es in der weiterführenden akademischen Forschung wie auch für Unternehmen nun aber viel schneller und einfacher möglich sein, entsprechend signifikant verbesserte Membransysteme zu etablieren.

3.1.4 Wissenschaftlicher Anfangsstand

Ausgangslage dieses Teilprojektes war das Wissen, dass im technischen Maßstab die Synthese sulfonierter Polyphenylensulfidsulfone (s-PPSS) aus difluorfunktionalisierten Monomeren und bestimmten Qualitäten an Natriumsulfid grundsätzlich möglich ist. Diese zumindest in Teilen heterogen verlaufende Reaktion erweist sich allerdings stets als sehr kritisch auf kleinste Änderungen der Reaktionsführung oder der Qualität der Edukte. Dies manifestiert sich in geringeren Molmassen und evtl. konstitutionellen Uneinheitlichkeiten der Produkte. Dieses

Szenario ist letztlich direkte Konsequenz der heterogenen Reaktionsbedingungen, die den Prozess vielleicht sogar als eine besonders sensitive Oberflächenreaktion auf den NaS₂-Körnern ablaufen lassen.

Bekannt war weiterhin, dass mechanische Festigkeit, Versagenscharakteristik und Quelleigenschaften zentral von der Effektivität des Verhakungsnetzwerkes der Polymerketten sowie der Leichtigkeit abhängen, mit der diese Ketten aneinander und voneinander abgleiten können. Diese beiden Parameter waren vor dem Hintergrund des bekannten Wissens für das s-PPS als kritisch zu bewerten. Will man die Membrancharakteristik von s-PPS selbst verbessern, erschien das bessere Nutzen des Entanglement-Netzwerkes der Polymerketten nötig, was, wie viele andere Beispiele belegen, die Erreichung erheblich höherer Molmassen zwingend voraussetzt.

Daneben war zusätzlich die Haftung der Polymerketten untereinander zu verbessern, um deren Abgleiten zu erschweren, ohne jedoch das Material letztlich zu vernetzen. Dieser Effekt sollte vielmehr im protonenleitenden Kettenmaterial dadurch erzielt werden, dass zwischen den Kettensegmenten elektronische Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen eingeführt werden. Diese führen beispielsweise bei Hochleistungs-Polyimiden, wie sie im Bereich der Elektronikanwendungen Einsatz finden, zu überragenden Eigenschaftsprofilen. Gleichzeitig sollte so das Quellverhalten verbessert werden, da dieses gemäß etablierten Beispielen ebenfalls auf die hier skizzierten Mechanismen reagiert.

Vor diesem Hintergrund war es als sehr Erfolg versprechend angesehen worden, dass durch das Konzept von Block- oder Pfropfcopolymeren aus s-PPS und komplementären Partnern mit elektronenreicheren Aromaten die bisherigen Nachteile der sPPS-Membranen gemildert werden könnten.

3.1.5 Zusammenarbeit

HiPEM-DKI stand während der gesamten Projektlaufzeit in engem, wissenschaftlichem Kontakt und Zusammenarbeit mit den anderen HiPEM-Partnern.

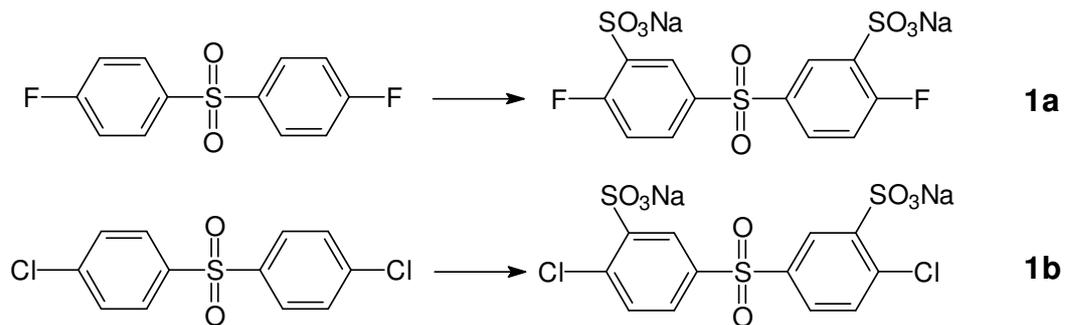
3.II Eingehende Darstellung

3.II.1 Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

Die Zuwendung bestand im Wesentlichen aus Personalmitteln, die zur Finanzierung von Wissenschaftlern verwendet wurden, die im Rahmen ihrer Arbeiten die nachstehend beschriebenen Einzelergebnisse erzielten.

3.II.1.1 Monomersynthesen

In Zusammenarbeit mit den Projektpartnern erarbeitete das DKI zunächst eine Synthesemethodik zur Darstellung der als Monomere benötigten Verbindungen 4,4'-Difluordiphenylsulfon **1a** und 4,4'-Dichlordiphenylsulfon **1b**. Die Monomersynthesen bestehen in der Sulfonierung des Ausgangsmaterials (Schema 3.1). Für diese Umsetzung wurden verschiedene Bedingungen getestet. Als am geeignetsten erwies sich die Reaktion in Oleum bei 110 °C. Diese Umsetzung ergab nach sorgfältiger Reinigung der Produkte Ausbeuten von über 80%.



Schema 3.1: Monomersynthese

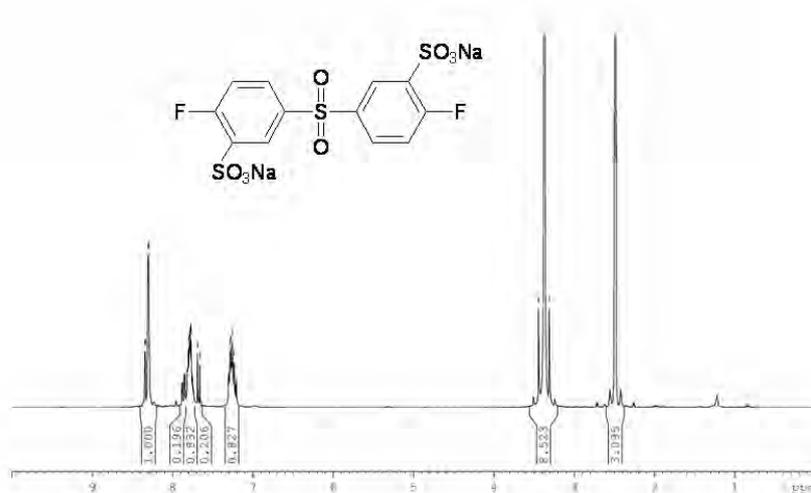
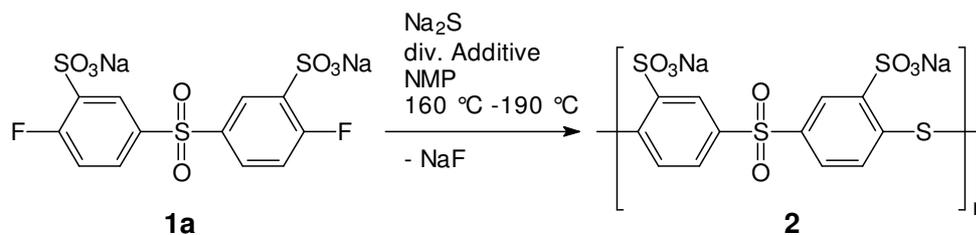


Abbildung 3.1: ¹H-NMR-Spektrum von disulfoniertem 4,4'-Difluordiphenylsulfon **1a**

Abbildung 3.1 zeigt exemplarisch das Protonenspektrum des Difluor-Derivates **1a**. Man erkennt die für die Fluorsubstituenten charakteristisch starke Aufspaltung der Protonen-Absorptionen im aromatischen Bereich. Alle Spektren belegen die Konstitution und die hohe Reinheit der erhaltenen Monomeren.

3.II.1.2 Vorstudien zur Polymersynthese

Ziel des nächsten Schrittes war es, eine auf die gegebenen Laborbedingungen und den üblichen Labormaßstab ausgelegte Methode für die Herstellung möglichst hochmolekularer und konstitutionell einheitlicher sulfonierter Polyphenylensulfid-sulfone (s-PPSS) **2** zu erarbeiten. Schema 3.2 zeigt die Reaktionsgleichung für die Polykondensation am Beispiel des zunächst prioritär behandelten Fluormonomers **1a** und von Na₂S als Comonomer.



Schema 3.2: Synthese des sulfonierten Polyphenylensulfidsulfones (s-PPSS) **2**

Wie die Literatur und Erfahrungen bei den Kooperationspartnern mit dieser nur scheinbar trivialen Reaktion erwarten ließen, ist der Erfolg dieser Umsetzung tatsächlich in hohem Maße abhängig einerseits von der Reinheit und dem Gesamtzustand des verwendeten Natriumsulfids, zum anderen vom Lösungsmittel sowie weiteren zugefügten Additiven. Da Untersuchungen zur Entwicklung einer Methodik, die von vorneherein die Bewertung der Reinheit des Na₂S erlaubten, gezeigt hatten, dass die so erhaltenen Informationen – typisch für heterogen/grenzflächendominierend verlaufende Reaktionen – nur bedingt Aussagen auf das Reaktionsgeschehen bei der Polymersynthese selbst zuließen, wurde im weiteren der Schwerpunkt der Arbeiten auf die Optimierung der Reaktionsführung der Polymersynthese selbst gelegt. Ziel war die Realisierung möglichst reiner und möglichst hochmolekularer s-PPSS mittels einer möglichst robusten Synthesemethodik. Variierte Größen waren neben der Funktionalität am Monomer (F vs. Cl) das Natriumsulfid (verschiedene Hersteller, Reinheits- und Hydratationsgrade), die Art und Menge der Additive (z.B. Natriumacetat, Cäsiumfluorid, diverse Metall-

komplexierende Agentien), die Reaktionstemperatur, die Reaktionszeit, die Konzentration der Reaktionsmischung und das Verhältnis der Comonomeren. Die nachfolgend gezeigten Abbildungen und Tabellen zeigen exemplarisch einige Ergebnisse dieser Studien in Form der durch Größenausschluss-Chromatographie (GPC) erhaltenen Verteilungskurven der Molekulargewichte von so erhaltenen s-PPSS-Proben:

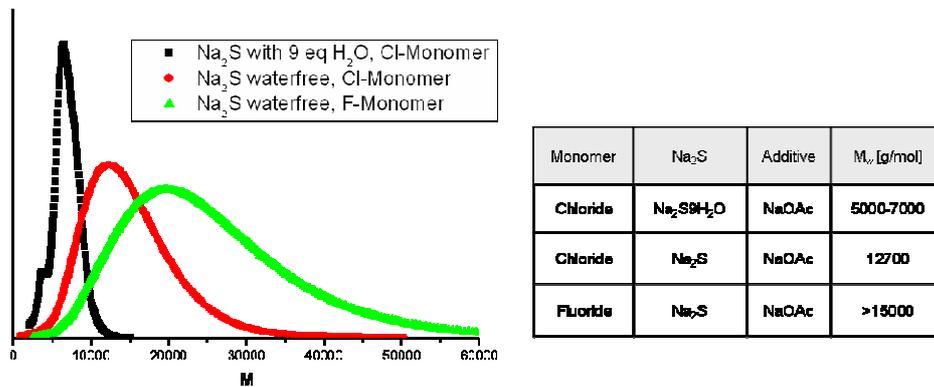


Abbildung 3.2: Durch GPC bestimmte Molekulargewichtsverteilungen für s-PPSS, hergestellt unter Variation der Natriumsulfide und des Halogens am Monomer.

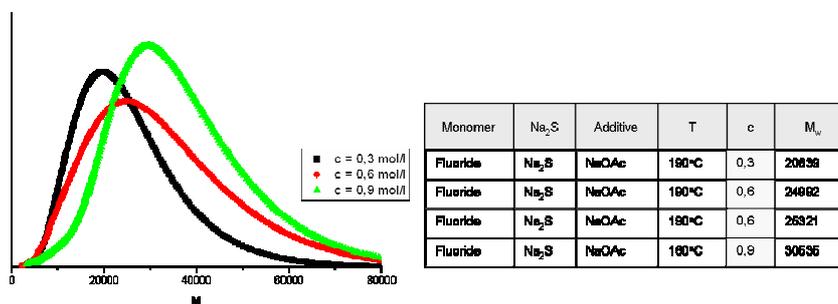


Abbildung 3.3: Durch GPC bestimmte Molekulargewichtsverteilungen für s-PPSS, hergestellt unter Variation der Monomer-Konzentration und der Reaktionstemperatur.

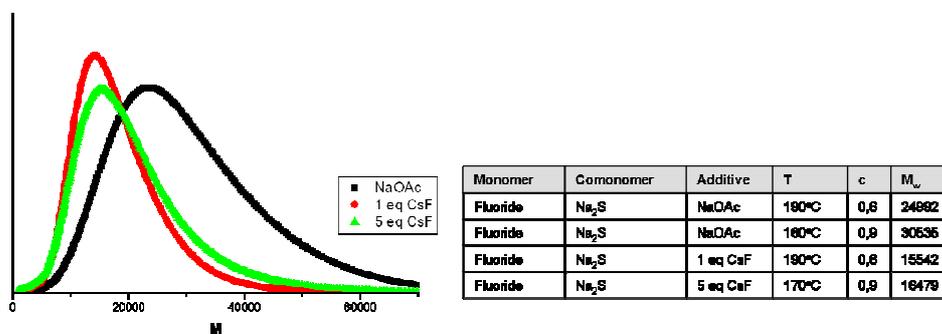


Abbildung 3.4: Durch GPC bestimmte Molekulargewichtsverteilungen für s-PPSS, hergestellt unter Variation der Additive und der Reaktionstemperatur.

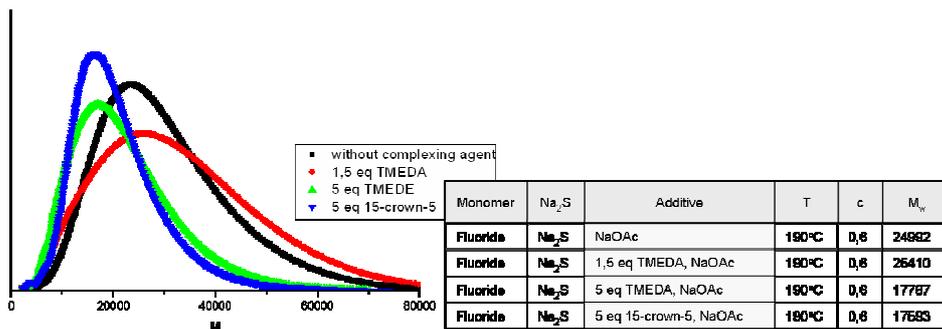


Abbildung 3.5: Durch GPC bestimmte Molekulargewichtsverteilungen für s-PPSS, hergestellt unter Variation der Komplexierungsagentien.

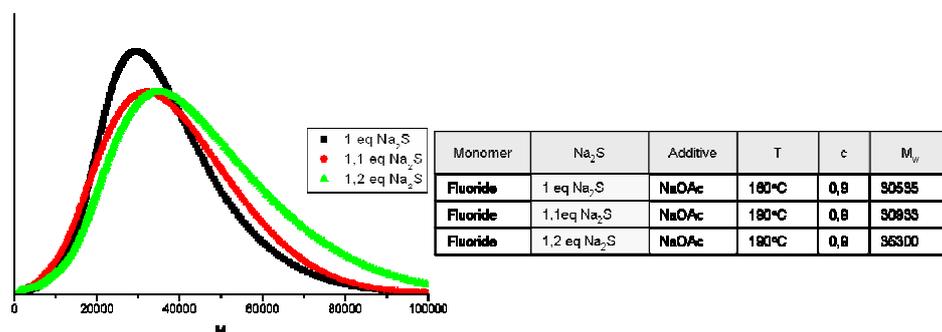


Abbildung 3.6: Durch GPC bestimmte Molekulargewichtsverteilungen für s-PPSS, hergestellt unter Variation des Verhältnisses der beiden Comonomere.

Den Ergebnissen dieser einführenden Studien war zu entnehmen, dass insbesondere für das 4,4'-Difluordiphenylsulfon-Monomer **1a** Bedingungen etabliert werden konnten, die reproduzierbar zu recht einheitlichen Produkten vordergründig hinreichend hoher Molmasse führten. Die Ergebnisse bestätigten aber auch, dass der Erfolg dieser Synthesen in hohem Maße einerseits von der Reinheit des verwendeten Natriumsulfids abhängt, zum anderen vom Lösungsmittel, weiteren Additiven sowie zusätzlichen Details der Reaktionsführung. Die hinsichtlich apparenter Molmassen besten Produkte **2** wurden erhalten, wenn die Umsetzung der Monomeren mit einem scheinbaren molaren Überschuss von 1.4 Äquivalenten Na₂S im Vergleich zum Fluormonomer **1a** bei 180 °C und 4 Tagen Reaktionszeit in möglichst hoch konzentrierter NMP-Lösung erfolgte. Laut GPC sind so Molekulargewichte des s-PPSS **2** in der Größenordnung von 45 kg/mol gut und recht ordentlich reproduzierbar zu erreichen. Abbildung 3.7 zeigt konkret einige GPC-Kurven von Polymeren **2**, die unter Variation des Na₂S-Überschusses und der Reaktionszeit erhalten werden konnten, sowie tabellarisch die gewichtsmittleren Molmassen, wie sie aus den Kurven berechnet wurden.

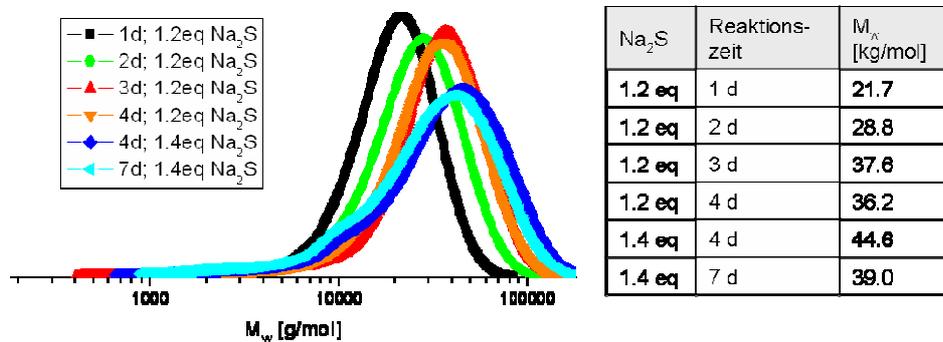
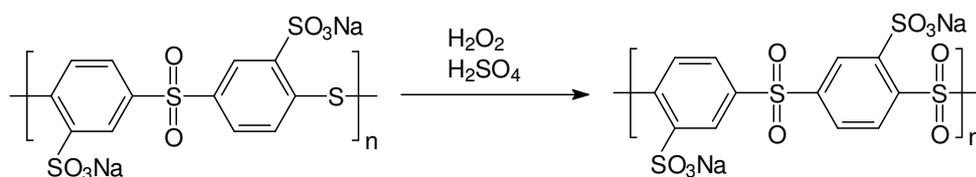


Abbildung 3.7: Durch GPC bestimmte Molekulargewichtsverteilungen für s-PPSS 2, hergestellt unter Variation des Verhältnisses der beiden Comonomere sowie der Reaktionszeit.

3.II.1.3 Umwandlung der s-PPSS in sulfonierte Polyphenylensulfone s-PPS

Den ersten, auf die Maximierung der durch GPC bestimmbaren apparenten Molmassen abzielenden Arbeiten zur Syntheseoptimierung schlossen sich Arbeiten zur Oxidation der so erhaltenen s-PPSS zu den für die Membranen erforderlichen Zielpolymeren s-PPS an (Schema 3.3).



Schema 3.3: Überführung der sulfonierten Polyphenylensulfidsulfone (s-PPSS) in die korrespondierenden sulfonierten Polyphenylensulfone (s-PPS).

Hierbei zeigte sich überraschender Weise, dass die Oxidation, für die wiederum in einem breiten Screening die geeignetsten Reaktionsbedingungen gesucht wurden, stets mit einem unerwartet starken Abbau der Molmassen der Polymere einherging. Auf Basis der Konstitution der Polymeren und der gewählten, vergleichsweise milden Bedingungen war das nicht erwartet worden. Die Frage kam daher auf, ob am Entstehen der makromolekularen Produkte während der s-PPSS-Synthese (Schema 3.2) nicht weitere Verknüpfungsreaktionen beteiligt sein könnten als lediglich die Bildung der Sulfidbrücken. Besonders kritisch wäre eine solche zusätzliche Verknüpfungschemie, wenn die dabei entstehenden Bindungen hydrolytisch oder

oxidativ labil wären. Dies würde nämlich während der oxidativen Behandlung, spätestens aber in den arbeitenden Membranen der Brennstoffzelle wieder zu einem Verlust der Membraneigenschaften führen – was in der Praxis ja auch tatsächlich beobachtet wird. Wenn sich die obige Hypothese bestätigen würde, wäre das anfangs festgestellte Molekulargewicht der s-PPSS **2** nicht das in einer Membran letztlich tatsächlich nutzbare. Da gerade ein solcher Verlust an Molmasse völlig kontraproduktiv hinsichtlich der Projektziele war, folgte dieser Entdeckung eine eingehende Analyse der Details des Reaktionsverlaufes **1** → **2**.

3.II.1.4 Analyse von Nebenreaktionen während der Polymersynthese

Mit den obigen Befunden hatte sich bereits früh im Verlauf der Projektbearbeitung der Fokus auf die fundierte Analyse der Frage verschoben, ob die aus der „normalen“ Polymerisation **1** → **2** heraus erhaltenen Polymere auch tatsächlich ausschließlich die Konstitution aufweisen, die ihnen gemeinhin zugeschrieben wird, oder ob es hier zu Beiträgen kommt, die eine Neubewertung des gesamten Prozesses nach sich ziehen würden. Neben der standardisierten Polymeranalytik mit Hilfe der GPC wurde daher in enger Kooperation mit den Partnern vor allem in Mainz und Dresden eine insbesondere auf der NMR-Spektroskopie beruhende Analyse der chemischen Konstitution der erhaltenen Polymere **2** sowie zahlreicher Modellverbindungen vorgenommen, die unter analogen Bedingungen präpariert wurden. In der Tat bestätigte die kritische NMR-Analyse, dass Indizien für Nebenreaktionen zu erkennen sind – bei aller Vorsicht, die bei der Interpretation analytischer Daten von Polyelektrolyten aufgrund der vielen möglichen Störungen zu walten hat. Konkret waren in den NMR-Spektren – mal stärker, mal schwächer – Absorptionen zu beobachten, die nicht notwendigerweise aus der chemisch regulären Struktur der Polymeren **2** resultierten und die daher für Nebenreaktionen bzw. Defektstrukturen in den Polymerketten sprechen könnten. Anfangs war diesen Signalen ein nicht ganz so großes Gewicht beigemessen worden, da davon ausgegangen worden war, dass es sich um Signale von Monomerbausteinen handelt, die entweder protonierte oder neutralisierte Säurefunktionen tragen, oder evtl. um anhydridische Strukturen, die eigentlich im Folgeschritt der Oxidation zum S-PPS gut wieder aufzubrechen sein sollten. Serien von Modellstudien erhärteten dann aber den Verdacht, dass es sich hier um „kritischere“ Defekte handelt, weil mit einer kettenverkürzenden Wirkung versehen. Abbildung 3.8 zeigt exemplarisch ein

typisches Protonenspektrum des Monomers **1a**, darüber ein charakteristisches Spektrum des unter bisher als geeignet angesehenen Reaktionsbedingungen erhaltenen Polymers **2**. Aus diesem Grund wurde vereinbart, dass sich das Teilprojekt DKI darum kümmert herauszufinden, was die Ursache für die fraglichen Zusatzsignale in den NMR-Spektren ist und wie die damit verbundene Nebenreaktion durch geeignete Reaktionsführung abzustellen sein könnten.

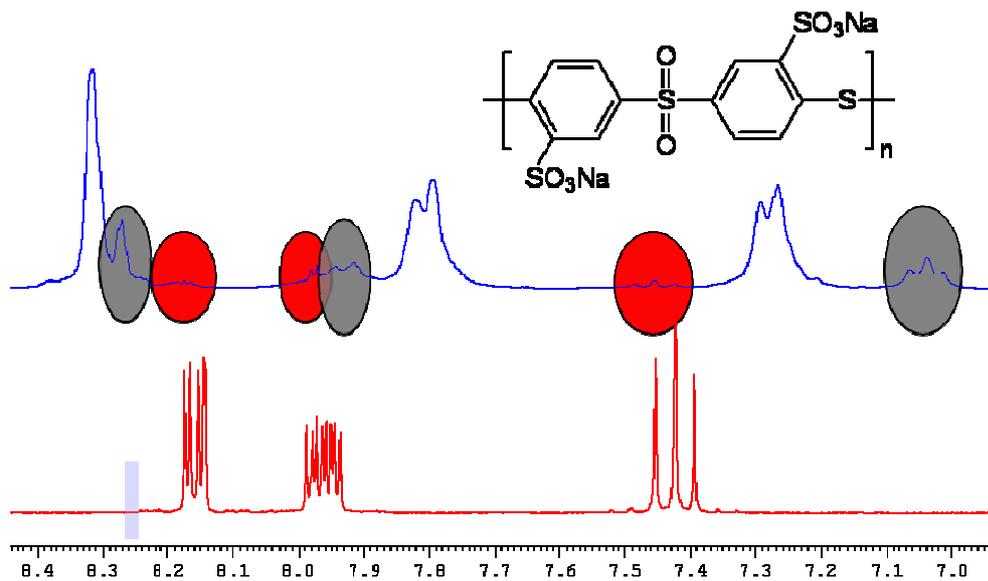
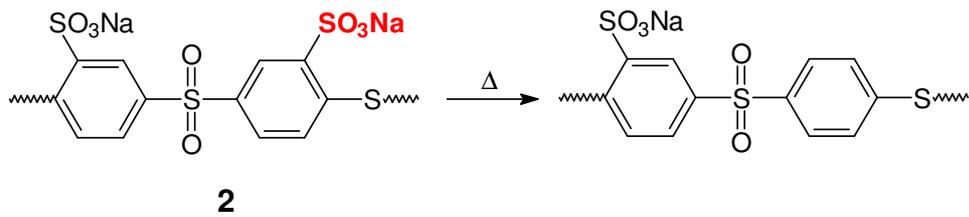


Abbildung 3.8 Unten: typisches Protonenspektrum des Monomers **1a**; oben: Charakteristisches Spektrum eines unter bisher als geeignet angesehenen Reaktionsbedingungen erhaltenen Polymers **2**. Die nicht unterlegten intensiven Absorptionen im oberen Spektrum korrespondieren zur erwarteten Polymerstruktur. Rot unterlegte Signale entsprechen Endgruppen, die grau unterlegten sind mit der erwarteten Struktur von **2** nicht zu erklären.

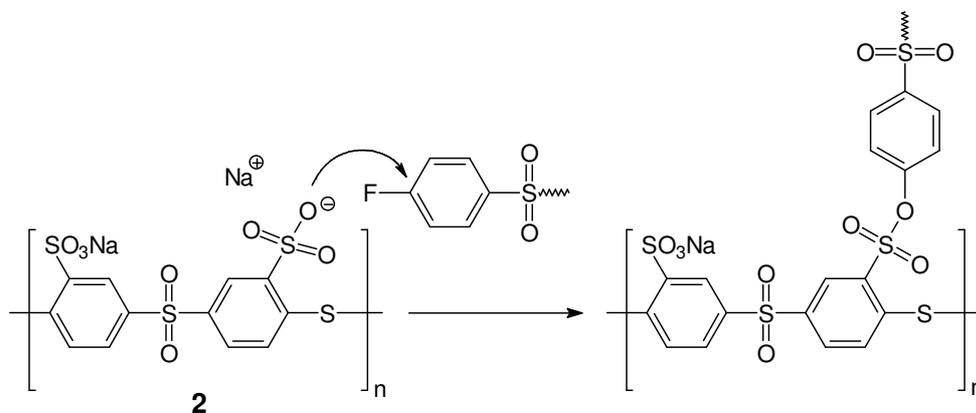
Die nicht unterlegten Absorptionen im oberen Spektrum der Abbildung 8 korrespondieren zur erwarteten Polymerstruktur. Rot unterlegte Signale entsprechen Endgruppen, die grau unterlegten sind mit der erwarteten Struktur von **2** nicht zu erklären. Diesen galt demnach das besondere Interesse der nachfolgenden Studien. Vor allem zwei mögliche Nebenreaktionen sind es, die als Ursache für die in den NMR-Spektren von **2** mal mehr, mal weniger intensiv auftretenden NMR-Absorptionen in Betracht kommen. Auf der einen Seite könnte es sein, dass unter den doch vergleichsweise drastischen Reaktionsbedingungen (NMP, 160 – 180 °C, viele Stunden Reaktionszeit) eine Desulfonierung von Wiederholungseinheiten der entstehenden Polymerketten erfolgt (Schema 3.4):



Schema 3.4: Desulfonierung einzelner Wiederholungseinheiten von **2** aufgrund der Reversibilität der Sulfonierung von Aromaten gerade im Falle elektronenreicherer Systeme.

Eine solche Desulfonierung erscheint darüber hinaus deshalb möglich, da das in der Polykondensation zunächst entstehende s-PPSS **2** hinsichtlich einer solchen Reaktion noch nicht stabilisiert ist: Es verfügt aufgrund der Thioether-Verbrückungen über vergleichsweise elektronenreiche Aromaten, von denen eine solche Desulfonierung erwartet werden kann und die erst durch die abschließende Oxidation der im Polymerwachstum gebildeten Sulfidgruppen zu Sulfonfunktionen ihre endgültige Stabilität erhalten. Übertragen auf das Ziel, Membranmaterialien für Brennstoffzellen zu bauen, würde diese Desulfonierung bedeuten, dass weniger als eine Sulfonsäure-Funktion pro Wiederholungseinheit der Kette für Protonenleitung zur Verfügung stünde, die Polymere also vermutlich eine geringere Protonenleitfähigkeit aufweisen als prinzipiell möglich.

Die zweite Nebenreaktion, die als Ursache für das Auftreten der unbekanntenen Signale in den NMR-Spektren verantwortlich sein könnte, ist die Bildung von Sulfonsäure-Estern. Hier bestünde der vermutete Reaktionsmechanismus im nukleophilen Angriff des Sulfonat-Sauerstoffatoms auf das elektrophile aromatische Kohlenstoffatom, das die Halogenfunktion trägt (Schema 3.5):



Schema 3.5: Sulfonsäure-Ester-Bildung als Nebenreaktion des Kettenwachstums zu **2** unter Ausbildung von Kettenverzweigungen.

Ergebnis wäre eine Sulfonsäureester-Einheit, die, wird sie nicht intermediär wieder hydrolysiert (was zum Kettenabbau führen würde), nicht nur eine Sulfonsäure-Funktionalität dem späteren Protonentransport entzieht, sondern zu verzweigten, letztlich vielleicht sogar zu (teil)vernetzten Produkten führt. Ist diese Nebenreaktion tatsächlich für die unerklärten NMR-Absorptionen verantwortlich, wären auch alle GPC-Analysen hinsichtlich erreichter Kettenlängen von **2** nur unter Vorbehalt ein Erfolg: Es muss nämlich davon ausgegangen werden, dass die Sulfonsäure-Ester zwar unter Labor- und Analysebedingungen recht beständig sind, ein erheblicher Kettenabbau ist allerdings unter den drastischen Bedingungen während des Betriebs von Brennstoffzellen zu erwarten. Wären die bei den Studien bestimmten Molmassen also Folge einer Kombination aus regulären Kettenaufbau- und zusätzlichen Verzweigungsreaktionen, ist zu erwarten, dass spätestens unter realen Betriebsbedingungen einer Brennstoffzelle ein Lösen der Sulfonsäureester-Bindungen eintritt und damit das Molekulargewicht des Membranmaterials einbricht – mit allen negativen Folgen auf die Eigenschaften der Membran.

Neben Desulfonierung und Esterbildung ist noch eine Reihe weiterer Nebenreaktionen vorstellbar, die unter den recht drastischen Bedingungen der Polymersynthese erfolgen könnten. Als Beispiel sei die Anhydridbildung, die Hydrolyse von Halogenfunktionen oder Reaktionen mit Lösungsmittel oder Verunreinigungen aus den Edukten genannt. Diese jedoch erschienen aus verschiedenen Gründen insgesamt weniger wahrscheinlich als die beiden anfangs diskutierten Optionen, weshalb diese im Zuge späterer Untersuchungen zwar stets mit hinterfragt wurden, auf diese im folgenden aber nur am Rande eingegangen werden soll. Aufgrund der möglichen Tragweite der Nebenreaktionen – sowohl für das ganze Projekt mit seinen Konzepten als auch für die generelle Praxistauglichkeit der so zugänglichen Membranmaterialien, und nicht zuletzt vor dem Hintergrund, dass eine schnelle Interpretation der Signale selbst durch eingehende Analyse der NMR-Spektren von **2** und vieler Modellverbindungen nicht gelang –, wurde beschlossen, dass sich das Teilprojekt DKI noch weitergehend mit der Aufklärung der Ursachen der teils erheblichen Störsignale in den NMR-Spektren der Polymere **2** befassen soll. Insgesamt erwies sich die Aufklärung der Nebenreaktionen als sehr komplexe Aufgabe. Mit hoher Wahrscheinlichkeit konnte letztlich aber die richtige Erklärung identifiziert werden. Hauptgrund für die Schwierigkeiten bei der Analyse der Nebenreaktionen war, dass die Reproduzierbarkeit der Polymersynthesen von

Batch zu Batch schlecht ist und ein explizites Studium ausgewählter Teilprobleme an niedermolekularen Modellverbindungen häufig zu ganz anderen Ergebnissen führte als erwartet und für die Polymersynthese gefunden. Eine zur Analyse der Nebenreaktionen verfolgte Arbeitshypothese basierte auf dem Befund, dass – wie sich bereits in der ersten Berichtsperiode gezeigt hatte – nur apparent sehr „falsche“ Stöchiometrien der Comonomere zu passablen Molmassen der Produkte **2** führen. Nach der Gleichung von Carothers und den statistischen Gesetzen der Polykondensation dürfte dies aber nicht der Fall sein. Verunreinigungen im Na_2S , die erheblicher sind als nach Herstellerangabe offenbart, könnten eine Ursache der unerklärlichen Signale in den NMR-Spektren sein. Ein Versuchskomplex widmete sich daher dieser Frage. Die Untersuchungen wurden dabei durchgängig sowohl mit wasserfreien wie mit wasserhaltigem Na_2S durchgeführt. Das zur Verfügung stehende, kommerzielle Na_2S , das von verschiedenen Herstellern in unterschiedlichen Reinheiten bezogen und getestet wurde, enthielt nach Lieferantenangabe beispielsweise stets ein gewisses Quantum an Natriumthiosulfat als Verunreinigung. Die Frage war daher, ob dieses ursächlich für die unbekanntenen Signale im NMR ist. Daher wurden Polykondensationen vorgenommen, bei denen wachsende Anteile von Na_2S bewusst durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ersetzt wurden, im Extremfall sogar mit reinem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gearbeitet wurde. Dabei war die große Überraschung, dass auf der Basis der NMR-Spektren das Thiosulfat selbst bei Einsatz in reiner Form zu fast den gleichen Polymeren führte wie Na_2S . Abbildung 3.9 zeigt unten ein typisches Protonenspektrum von **2**, das mit Na_2S erhalten wurde, oben das Spektrum eines analog erhaltenen Produktes, bei dessen Synthese das Na_2S vollständig durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ersetzt worden war. Unter Würdigung der Tatsache, dass für das $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ keinerlei Syntheseoptimierung erfolgt war, ist festzustellen, dass das Ergebnis der beiden Umsetzungen doch sehr ähnlich ist. Es scheint, als könne das Thiosulfat unter den Reaktionsbedingungen der Synthese von **2** ebenfalls als Sulfid-Quelle wirken. Es ist daher weiterhin anzunehmen, dass $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ nicht ursächlich für die Defektsignale ist, sondern allenfalls eine (Teil)Erklärung für die Notwendigkeit des apparenten Überschusses von Na_2S in den konventionellen Synthesen von **2** darstellt. Allerdings finden sich die fraglichen NMR-Störsignale auch bei den Polymersynthesen unter (Mit-)Verwendung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ als „Comonomer“.

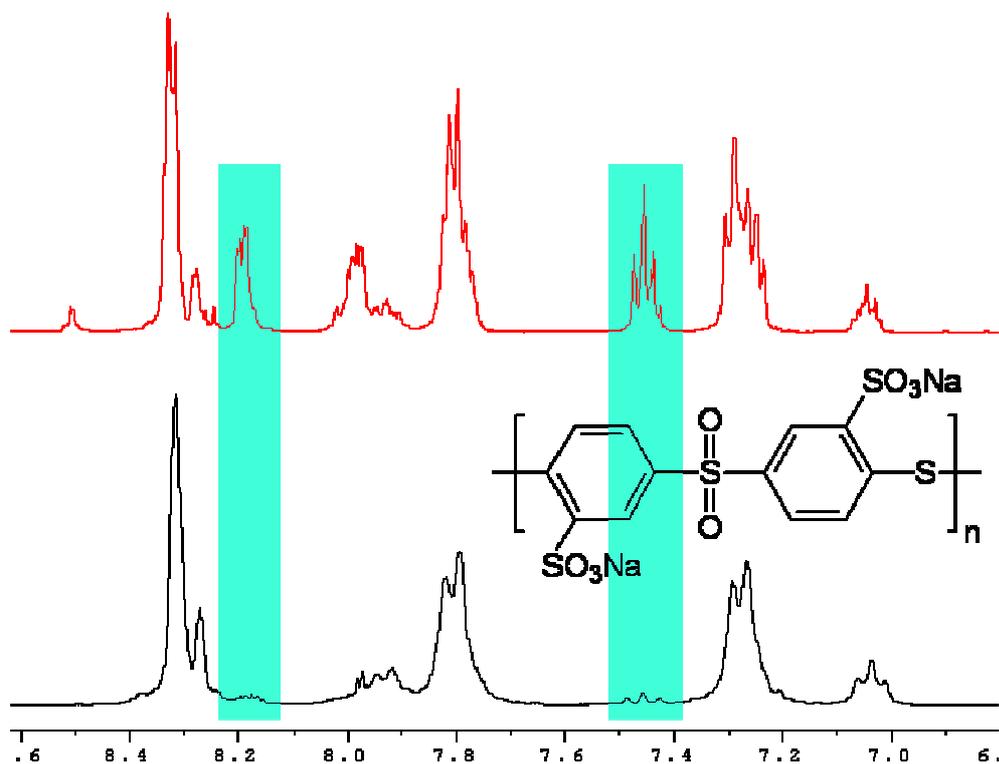


Abbildung 3.9: Unten: Typisches Protonenspektrum von **2**, das mit Na_2S erhalten wurde; Oben: Protonenspektrum eines analog erhaltenen Produktes „**2**“, bei dessen Synthese unter sonst unveränderten Bedingungen das Na_2S vollständig durch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ersetzt worden war.

Auch Natriumsulfat könnte eine Verunreinigung in den kommerziellen Sulfiden und ebenso im verwendeten Thiosulfat sein. Darüber hinaus könnte es als Modellreagenz für die Esterbildung dienen. Daher wurde die Synthese von **2** analog dem oben Beschriebenen auch unter Verwendung von Natriumsulfat in steigenden Mengen vorgenommen, und auch hier wurde letztlich wieder in reinem Natriumsulfat gearbeitet. Abbildung 3.10 zeigt ein NMR-Spektrum des Produktes einer „Polymersynthese“, die unter Verwendung ausschließlich von Natriumsulfat als anorganischem Comonomer erhalten wurde. Zum Vergleich zeigt die Abbildung 10 ebenfalls nochmals das Spektrum des mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ erhaltenen Produktes. Wieder finden sich sehr ähnliche Signale in den NMR-Spektren, und erstaunlicherweise hat selbst das Produkt aus der Synthese mit Natriumsulfat gemäß GPC noch ein Molekulargewicht von ca. 12 kg/mol. Dies könnte durchaus als Hinweis darauf verstanden werden, dass entweder das Sulfat über Esterbildung einen Polymeraufbau ermöglicht, oder aber dass das Monomer für sich alleine bereits eine Polykondensation unter Sulfonsäure-Ester-Bildung vornehmen kann.

Um diese Frage zu klären, wurde in einem weiteren Versuch jegliches Comonomer weggelassen und das Fluoromonomer **1a** alleine unter den sonst zur

Polymersynthese üblichen Bedingungen erhitzt. Das NMR-Spektrum des so isolierten Produktes erwies sich wiederum in weiten Teilen dem Spektrum der sonst isolierten Produkte als sehr ähnlich. Damit, und da keine Indizien für Nebenreaktionen mit anderen im Reaktionsgemisch vorhandenen Verbindungen gefunden werden konnten, erscheint es uns heute als nahezu gesichert, dass die wesentliche Nebenreaktion in einer Auto-Kondensation des Monomeren **1** unter Einbeziehung der seitenständigen Sulfonsäure-Funktionen besteht, die mit höchster Wahrscheinlichkeit zu Ester-Verzweigungen führt, wie sie in Schema 3.5 gezeigt sind.

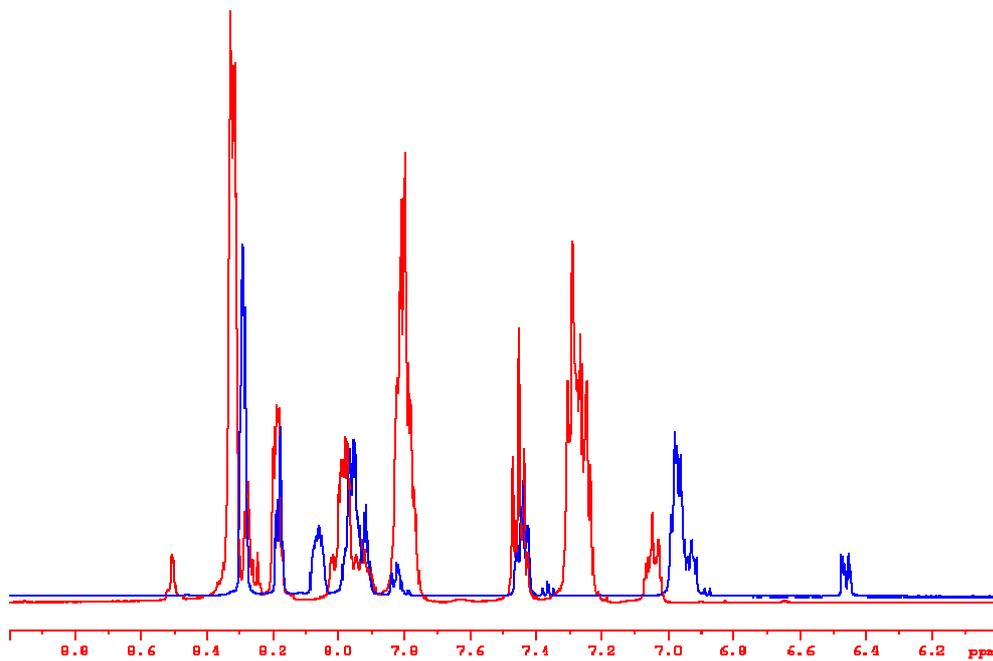


Abbildung 3.10: Rot: Protonenspektrum des Produktes „2“, das mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ erhalten wurde; Blau: Protonenspektrum eines analog erhaltenen Produktes „2“, bei dessen Synthese unter sonst unveränderten Bedingungen das Na_2S vollständig durch Na_2SO_4 ersetzt worden war.

Weiter gestützt wird diese Vermutung dadurch, dass auch Modellester entsprechende Signale zeigen: In den folgenden Abbildungen ist zum einen das NMR-Spektrum des konventionelle Monomers **1a** gezeigt (Abbildung 3.11 links), weiterhin das seines zweifachen Kresolesters (Abbildung 3.11 rechts), das erstaunliche Parallelen zu den Defektsignalen im Polymer **2** aufweist.

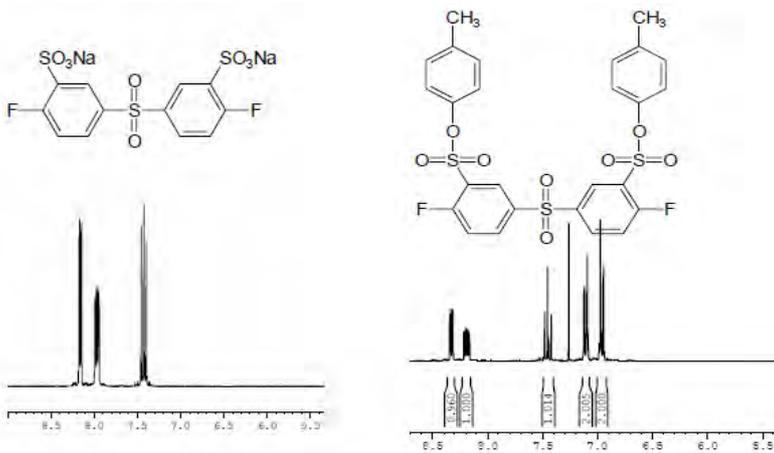


Abbildung 3.11: links: ^1H -NMR-Spektrum des Monomers 1a; rechts: ^1H -NMR-Spektrum des zweifach Kresolester- geschützten Monomers.

Ein massives Problem aller Studien zur Aufklärung der Reaktionspfade bei der Umsetzung $1 \rightarrow 2$ bestand, wie bereits mehrfach erläutert, in der sehr schlechten Reproduzierbarkeit der Reaktionen von Batch zu Batch. Einige Beispiele zeigen die folgenden Abbildungen.

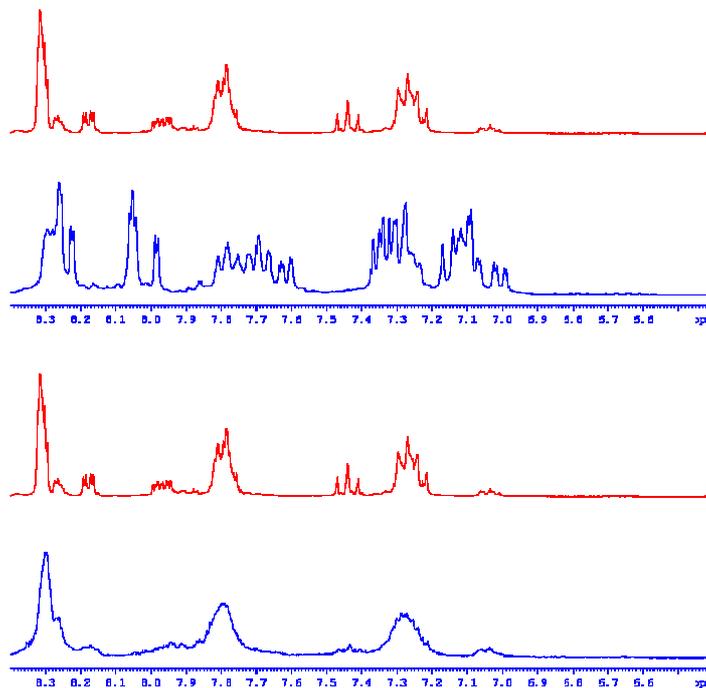


Abbildung 3.12: Die oberen zwei Spektren belegen die Reproduzierbarkeits-Problematik: Schwankungen der Synthese-Ergebnisse bei Verwendung von Na_2S aus zwei Lieferungen nominell gleicher Qualität vom gleichen Hersteller: (rot) Na_2S der Lieferung A, (blau) Na_2S der späteren Lieferung B; beide Synthesen durchgeführt unter exakt identischen Bedingungen und bei Durchführung von Ansätzen normaler Größe. Die unteren beiden Spektren zeigen Schwankungen der Synthese-Ergebnisse bei Verwendung von Na_2S aus zwei Lieferungen gleicher nomineller Qualität vom gleichen Hersteller: (rot) Na_2S der Lieferung A, (blau) Na_2S der späteren Lieferung B; beide Synthesen durchgeführt unter exakt identischen Bedingungen und bei Durchführung von Ansätzen in zehnfacher Größe.

Dies ließ den Eindruck entstehen, dass auch die Körnung und der Wassergehalt sowie evtl. weitere Parameter des Na_2S gerade bei kleinen Ansätzen besonders kritisch sind. Daher wurden im nächsten Schritt Studien zur Kinetik der Umsetzung vorgenommen. Ziel war zu prüfen, ob in einer anderen Dosierweise der Edukte evtl. der Schlüssel für ein robusteres Reaktionsgeschehen zu suchen sein könnte.

3.II.1.5 Kinetische Studien

Eine Kernfrage, der nun nachgegangen wurde, betraf die Option, die vermuteten Nebenreaktionen durch kürzere Reaktionszeiten in den Hintergrund zu drängen. Gleichzeitig sollte ein solches Vorgehen Oligomere mit definierten Halogen- und/oder Sulfid-Endgruppen verfügbar machen (vgl. Abbildung 3.13), die im Sinne des Verbund-Gesamtkonzeptes später zum Aufbau von Block- und Pfropf-Copolymeren eingesetzt werden können:

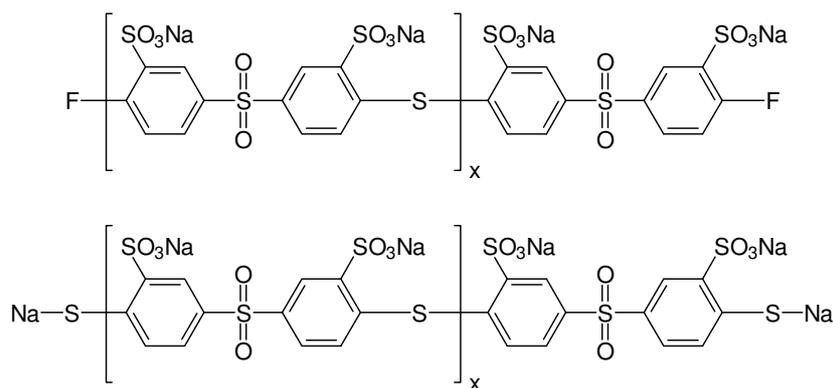


Abbildung 3.13: Telechele s-PPSS für die Blockcopolymer-Synthese

Daher bestand die nächste Aufgabe darin, Polymersynthesen nach verschiedenen Reaktionszeiten abubrechen und zu analysieren, ob es einen Zeitpunkt gibt, bei dem zwar noch nicht die maximalen Kettenlängen entstanden sind, die Produkte aber noch defektfrei(arm) und terminal geeignet funktionalisiert vorliegen. Dazu wurden zahlreiche Ansätze unter Variation von Größe, Zusammensetzung und Bedingungen durchgeführt. Zu regelmäßigen Zeitintervallen wurden den Mischungen Proben entnommen und NMR-spektroskopisch analysiert. Positive Trends konnten durchaus verzeichnet werden, Schlussfolgerungen im Sinne eines generell zu empfehlenden verbesserten Vorgehens standen aber stets unter dem Vorbehalt der schlechten Reproduzierbarkeit der Einzelexperimente bei nur geringer Veränderung selbst scheinbar subtiler Größen, vermutlich direkte Folge der heterogenen

Reaktionsbedingungen. Was allerdings unstrittig deutlich wurde, ist, dass die bereits seit Anfang dieses Berichtes diskutierten Nebenreaktionen definitiv nicht langsamer sind als das reguläre Polymerwachstum selbst: Stets wuchsen mit steigendem Umsatz die NMR-Signale regulärer und irregulärer Strukturen fast parallel zueinander in ihrer Intensität an.

Die schlechte Reproduzierbarkeit hat vor dem Hintergrund der gesammelten Erfahrungen ihre Ursache mit hoher Wahrscheinlichkeit in der Inhomogenität der Reaktionsmischung: Na_2S , wie auch die anderen verwendeten Sulfide, lösen sich nur sehr langsam in der Reaktionsmischung. Dies könnte zu der Schlussfolgerung führen, dass alle Synthesen von **2** über anorganische Sulfide durchwegs permanent in einer Überschuss-Situation hinsichtlich der verfügbaren Fluor-Komponente erfolgen, und dass evtl. alleine dadurch der Konkurrenzreaktion der Sulfonsäure-Ester-Bildung die Pforte überhaupt geöffnet wird. Die stark schwankenden Endergebnisse der **2**-Synthesen auf dem hier verfolgten Weg wären in diesem Kontext schon über eine unterschiedliche Körnung des jeweiligen Sulfids zu rationalisieren, die zufallsbedingt sogar von Ansatz zu Ansatz, in jedem Fall aber von Charge zu Charge variiert. Vielleicht – dies aber ist Spekulation – erfolgt die Polykondensation zu **2** unter den gewählten Bedingungen überhaupt nur auf der Oberfläche der Sulfidkörnchen. Das würde einerseits zusätzlich die schwere Reproduzierbarkeit der Reaktionen, andererseits aber auch die viel größeren Erfolge der Polymersynthesen unter Einsatz von Thiophenolen erklären: Dort steht auch die Schwefelkomponente der Umsetzung stets von Anfang an vollständig gelöst zur Verfügung, die Nebenreaktionen haben entsprechend eine viel geringere Chance zu wirken.

Erste Konsequenzen aus diesen Überlegungen wurden bereits in experimentelles Vorgehen übersetzt: Es entstand die Idee, den in der Reaktionslösung faktisch stets gegebenen Überschuss an Fluormonomer dadurch zu minimieren, dass letzteres nicht von vorneherein in voller Menge, sondern langsam über die Reaktionszeit hinweg dem Ansatz zudosiert wird. Noch ist keinesfalls umfassend ausgetestet, in welcher Geschwindigkeit bei welchen Randbedingungen diese Zugabe günstigerweise erfolgen sollte, es zeichnen sich aber vielversprechende Trends ab, die zum Teil von aufschlussreichen Farbspielen wären der Synthesen begleitet werden. Exemplarisch zeigt Abbildung 3.14 eine Serie von ^1H -NMR-Spektren, die von Proben erhalten wurden, die zu verschiedenen Zeiten und entsprechend nach der

Zudosierung steigender Teilmengen des Monomers **1a** aus der laufenden Reaktionsmischung entnommen worden waren.

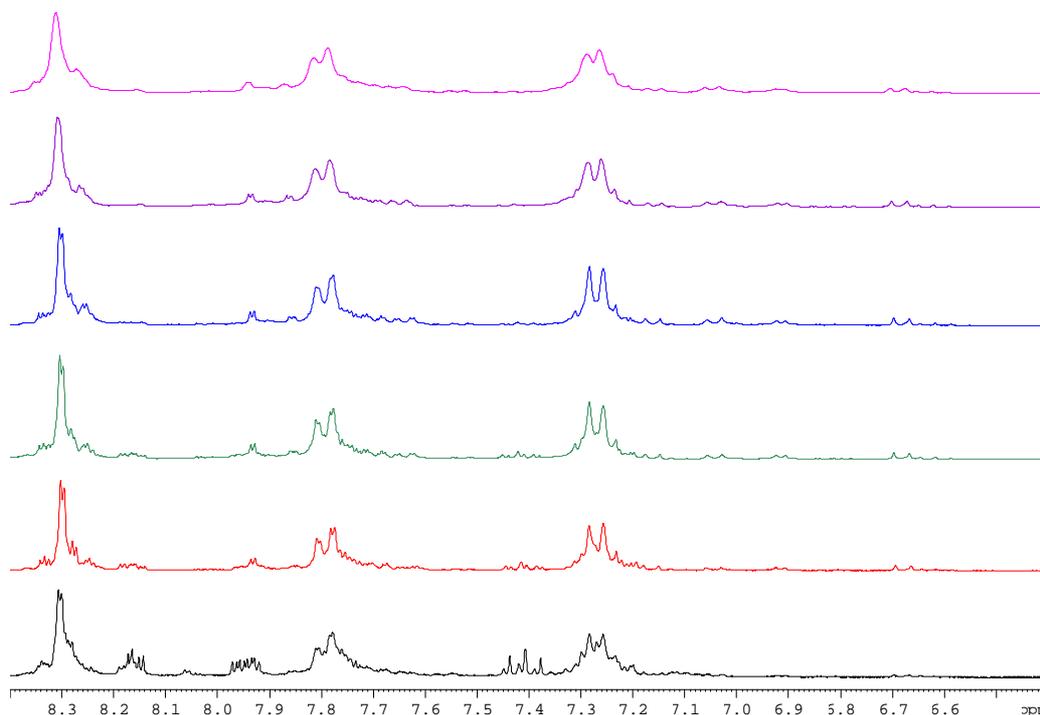


Abbildung 3.14: Serie von ^1H -NMR-Spektren, die von Proben 2 erhalten wurden, die zu verschiedenen Zeiten (von unten nach oben zunehmend) und entsprechend nach der Zudosierung steigender Teilmengen des Monomers **1a** aus der laufenden Reaktionsmischung entnommen wurden.

Man erkennt gut die fortschreitende Umsetzung hin zu einem schon recht einheitlich erscheinenden Produkt **2**, jedoch auch, dass die Zugabe des Monomers **1a**, obwohl schon hier sehr langsam (über Stunden), hinsichtlich der Löse- und Reaktionskinetik des Sulfids offenbar immer noch zu schnell war.

3.II.1.6 Mikrowellen-Synthesen

Ein weiterer Ansatz für eine solide Verbesserung des Reaktionsgeschehens betraf die Verwendung von Mikrowellen als Heizmedium. Berichte in der Literatur zeigen, dass hierdurch die Möglichkeit bestehen kann, nicht nur das Reaktionsgemisch schneller zu heizen, sondern auch eine schnellere Umsetzung schlecht löslicher Edukte zu bewirken, was zu einem erheblich einheitlicheren Reaktionsverlauf führen kann. Auch konnte nach eigenen Erfahrungen mit ähnlichen Reaktionen eine drastische Reduktion der sich ansonsten über viele Stunden bis Tage hinziehenden Reaktion **1** \rightarrow **2** erwartet werden. Nachteilig ist, dass die Reaktoren in der Mikrowellen-Apparatur sehr aufwändig zu befüllen sind und die Reaktion nicht durch zwischenzeitige Probeentnahme verfolgt werden kann. Dennoch wurden mit einer

Synthesemikrowelle systematische Studien zur Polymersynthese durchgeführt. Beeindruckend war, dass Synthese-Ergebnisse, die unter Laborbedingungen erst nach Tagen festgestellt werden, hier schon in Minuten vorliegen. Zweifellos hat die Mikrowellen-unterstützte Synthese ein erhebliches Potential auch zur Beschleunigung, vielleicht sogar zur Vereinheitlichung der Synthesen von Polymeren wie **2**.

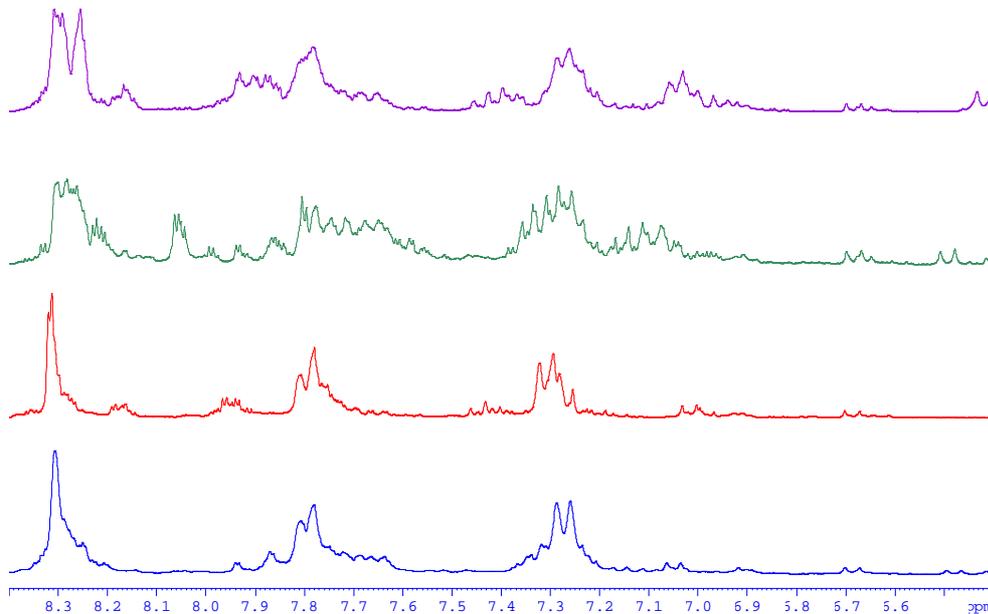


Abbildung 3.15: Einige ^1H -NMR-Spektren von Polymeren **2**, die unter Mikrowellen-Heizung unter systematisch variierten Syntheseparametern erhalten wurden; keiner der Syntheseansätze wurde länger als 30 Minuten erhitzt.

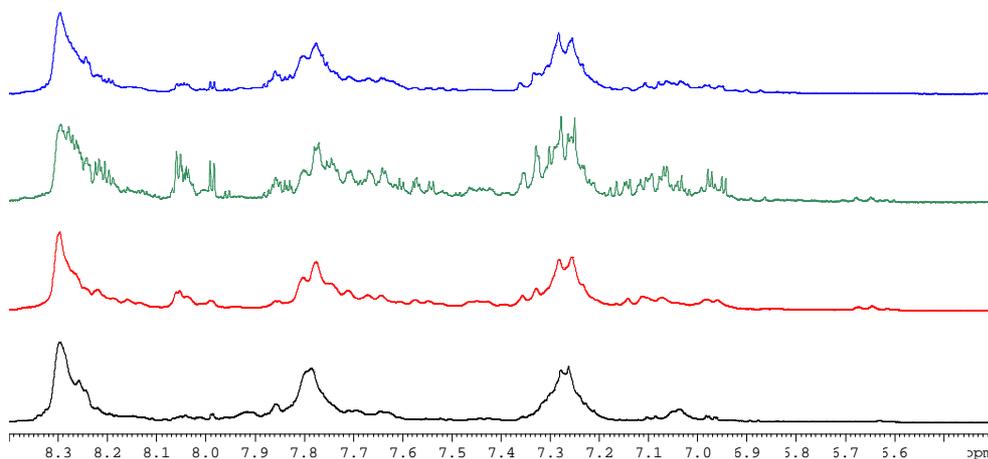


Abbildung 3.16: Einige weitere ^1H -NMR-Spektren von Polymeren **2**, die unter Mikrowellen-Heizung unter systematisch variierten Syntheseparametern erhalten wurden; wieder wurde keiner der Syntheseansätze länger als 30 Minuten erhitzt.

Dies jedoch setzt eine sorgfältige neuerliche Optimierung aller Parameter voraus, da schon die ersten Test ergebnen hatten, dass neben den bekannten Reaktionen unter den offenbar verschärften Bedingungen der Mikrowellen-Heizung noch weitere Reaktionen an Gewicht gewinnen, die bislang offenbar im Hintergrund blieben. Hier soll lediglich exemplarisch das Ergebnis einiger Studien in Form von NMR-Spektren vorgestellt werden: Die Abbildungen 3.15 und 3.16 zeigen Serien von Testläufen, die das Potential, aber auch die Risiken der Mikrowellen-Heizung für die Einheitlichkeit der chemischen Struktur von **2** belegen.

3.II.1.7 Polymersynthesen mit Li₂S als Comonomer

Zwischenzeitlich hatte der Kooperationspartner aus Stuttgart berichtet, ihm sei mit Li₂S als anorganischem Comonomer und Umsetzung in einem Autoklaven die Herstellung besonders guter Polymere **2** gelungen. Auch wenn Li₂S aus technischer und Kostensicht nicht das Monomere der Wahl ist, wurden analoge Untersuchungen auch mit Li₂S vorgenommen. Wieder wurden die Hersteller, Reinheiten und Syntheseführungen systematisch variiert, und wieder wurde letztlich eine unbefriedigend breite Streuung der Ergebnisse unter „konventioneller“ Reaktionsführung und Laborbedingungen – von sehr ermutigenden Produkten bis zum völligen Versagen der Umsetzung bei scheinbar unverändertem Vorgehen – festgestellt. Zumindest in unseren Händen ist Li₂S damit dem Na₂S nicht grundsätzlich überlegen. Mit beiden Monomeren können sehr gute Ergebnisse erreicht werden, meist aber muss mit durchwachsenen Befunden gelebt werden. Exemplarisch zeigt Abbildung 3.17 einige NMR-Spektren von Polymeren **2**, die mittels verschiedener Chargen Li₂S unter sonst identischen Bedingungen synthetisiert wurden:

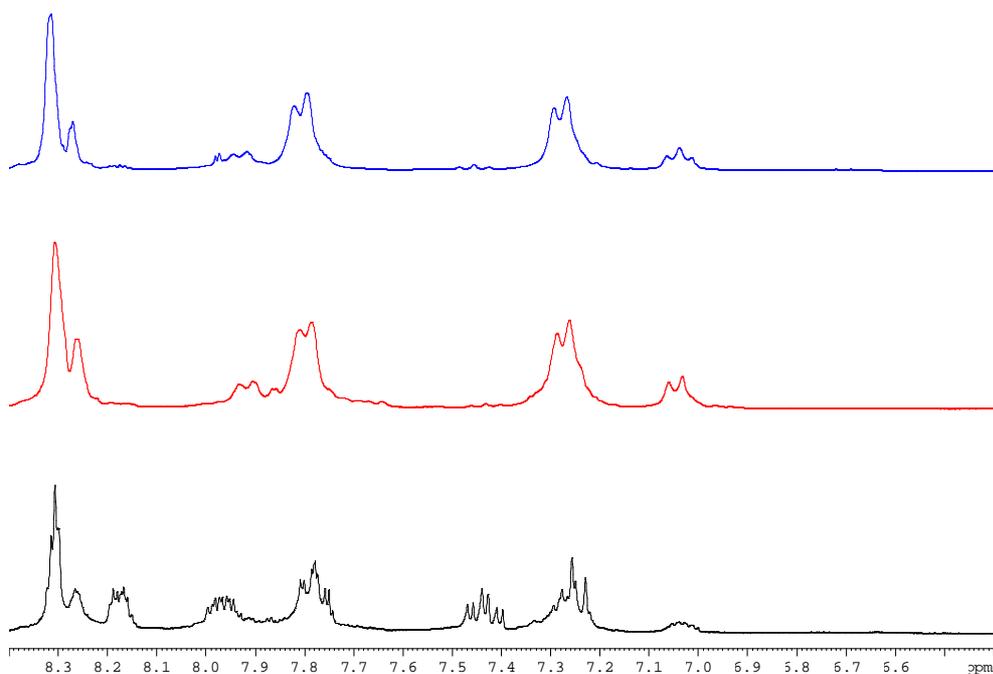


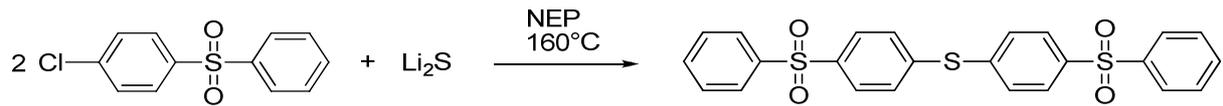
Abbildung 3.17: Vergleich der Ergebnisse von 2-Synthesen unter Verwendung verschiedener Chargen an Li_2S . Alle Synthesen wurden zeitgleich parallel und unter sonst identischen Bedingungen durchgeführt.

Es ist damit festzuhalten, dass die Synthese von **2** unter Verwendung von Alkalisulfiden offensichtlich generell sehr heikel ist, kann aber, wenn alle der heute erst teilweise bekannten Rahmenbedingungen stimmen, durchaus von Erfolg gekrönt sein.

3.II.1.8 Synthese von Telechelen für Blockcopolymer

Die nächste Aufgabe bestand in dem Versuch, die hohen Molmassen und die verbesserten Membraneigenschaften der s-PPS dadurch zu erreichen, dass nicht in einem einzigen Schritt sehr hochmolekulares s-PPSS aufgebaut wird, sondern dass zunächst telechele s-PPSS oder s-PPS dargestellt werden, die nachfolgend im Sinne einer Blockcopolymer-Synthese zu verknüpfen sind. Für diese Studien ist es wichtig, dass die erhaltenen Telechele durchgängig wohldefinierte funktionelle Endgruppen tragen und die gewünschte (mittlere) Länge aufweisen.

Da für diese Untersuchungen auch Li_2S als Comonomer Verwendung finden sollte, wurde für dieses – wie früher schon für das Na_2S – in Modellreaktion die Reinheit und Aktivität für die Polykondensation getestet. Bei der aussagekräftigsten dieser Reaktionen wurde das Sulfid mit 4-Chlorodiphenylsulfon umgesetzt (Schema 3.6). Es zeigte sich dabei, dass das Lithiumsulfid in dieser Reaktion eine Aktivität zeigt, als wäre es ca. 90%ig, und nicht wie vom Hersteller angegeben 99,9%ig.



Schema 3.6: Reaktionsgleichung der Modellreaktion für den Reinheitstest der Sulfide

Es zeigte sich dann auch bei zwei durchgeführten Testreihen, dass bei Verwendung von 1,05 bzw. 1,11 Äquivalenten Lithiumsulfid ein geringerer Anteil an Endgruppensignalen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu sehen ist, als bei den gleichzeitig durchgeführten Experimenten mit 1,0 Äquivalenten (Abbildungen 3.18 und 3.19).

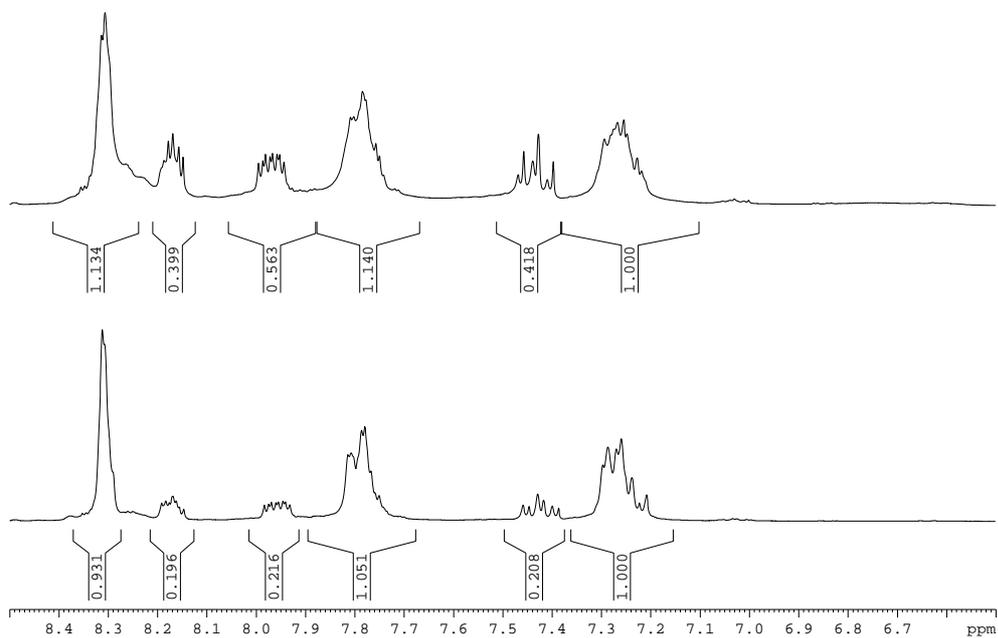


Abbildung 3.18: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zum Äquivalenztest von Li_2S (oben 1,00 eq; unten 1,05eq) Li_2S

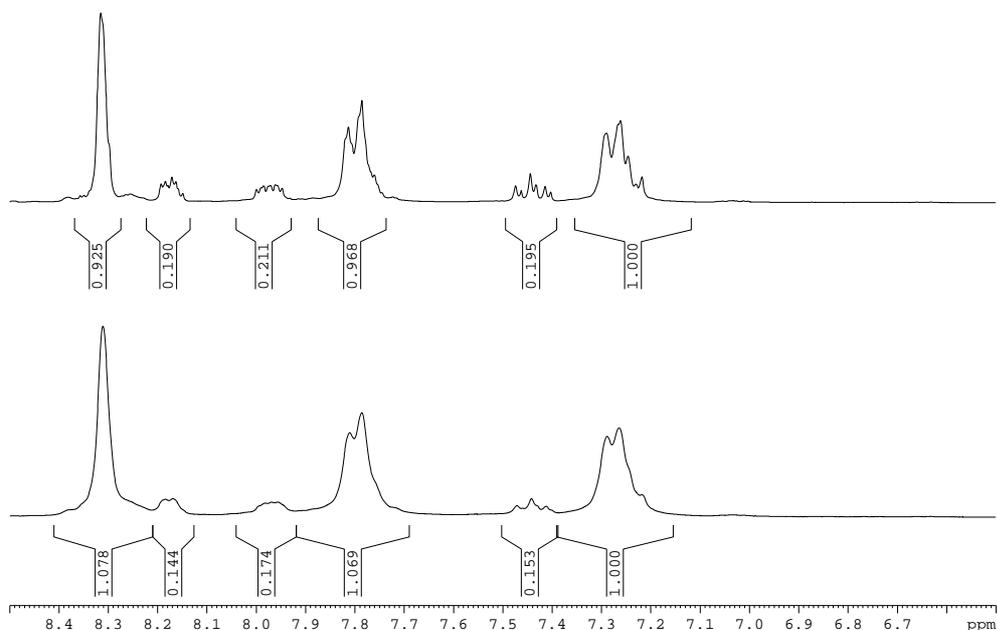


Abbildung 3.19: ¹H-NMR-Spektren zum Äquivalentstest von Li₂S (oben 1,00 eq; unten 1,11eq) Li₂S

Parallel zu diesen Untersuchungen wurde die Methode des allmählichen Zudosierens des Fluormonomers nochmals verfeinert. In einigen Fällen wurde die Zugabe des Fluormonomers **1a** sogar bis auf über drei Tage ausgedehnt. Es zeigte sich, dass durch das Zutropfen des F-Monomers über mehrere Tage die Bildung der Nebenreaktion fast vollständig zurückgedrängt werden kann. Wenn Telechele **2** angestrebt wurden, waren in den so erhaltenen Oligomerspektren auch die Absorptionen der benötigten Endgruppen-Funktionalitäten deutlich zu erkennen (Abbildung 3.20).

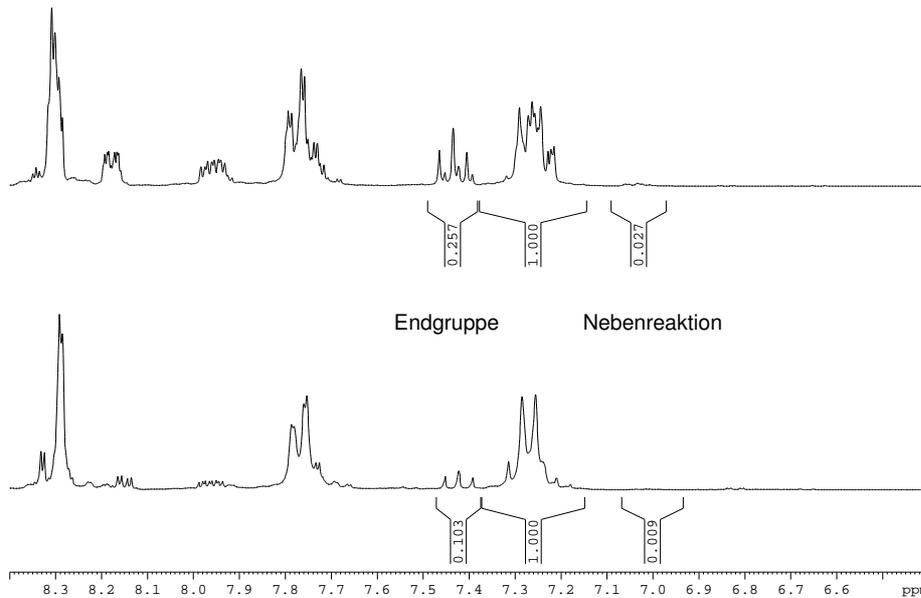


Abbildung 3.20: ^1H -NMR-Spektren repräsentativer Produktmischungen, entnommen nach verschiedenen Reaktionszeiten, von Telechelen 2 mit Fluorendgruppen, hergestellt durch allmähliches Zudosieren des Monomers 1a.

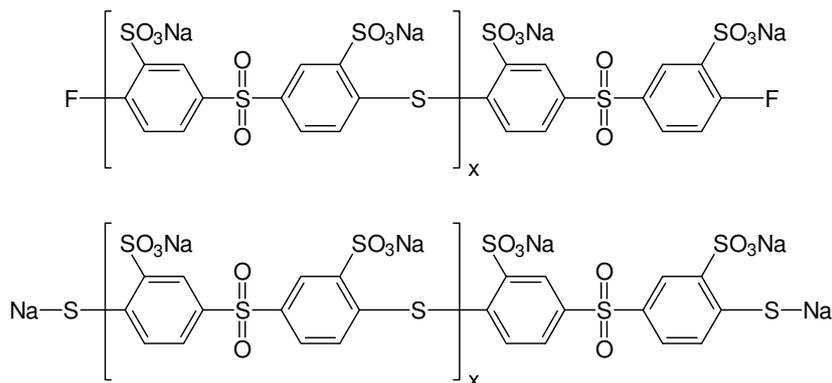


Abbildung 3.21: Telechele 2 für die Blockcopolymer-Synthese

Unter Berücksichtigung dieser Erkenntnisse wurden im folgenden verschiedene Telechele 2 für die Blockcopolymer-Synthese dargestellt, wobei den Fluor-funktionalisierten Derivaten besonderes Gewicht zukam (s. Abbildung 3.21, oben). Es gelang reproduzierbar, solche Oligomere herzustellen, die nach NMR-Analytik ein Molekulargewicht von ca 2500 - 5000 g/mol haben und F-Endgruppen besitzen und bei denen die Nebenreaktion nur untergeordnet bis gar nicht auftritt. Abbildung 3.22 zeigt das NMR-Spektrum eines oligomeren Telechels, das später für Blockcopolymerisationen eingesetzt wurde.

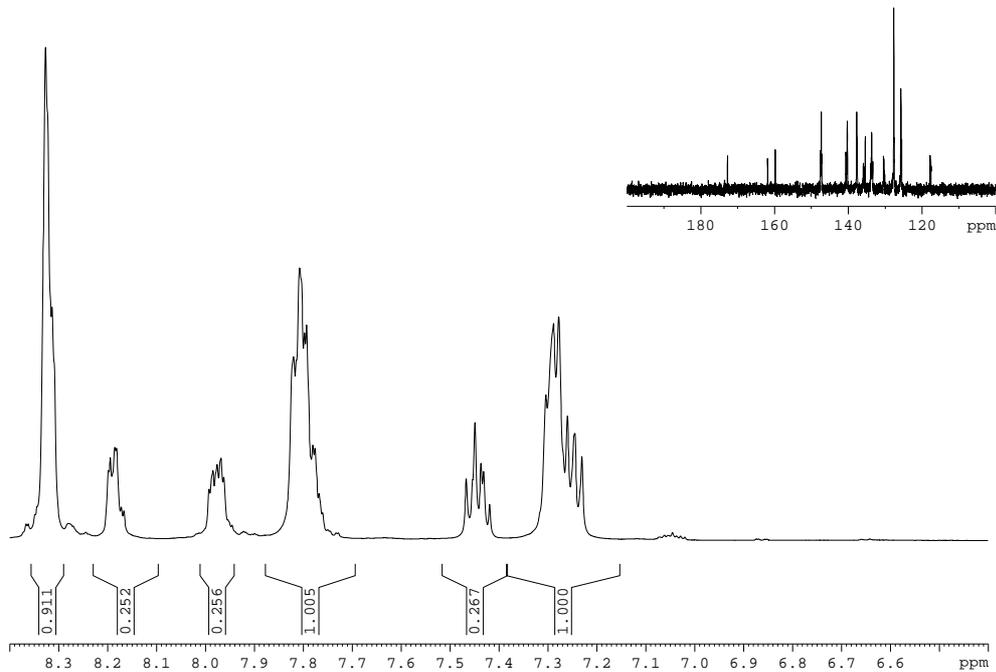
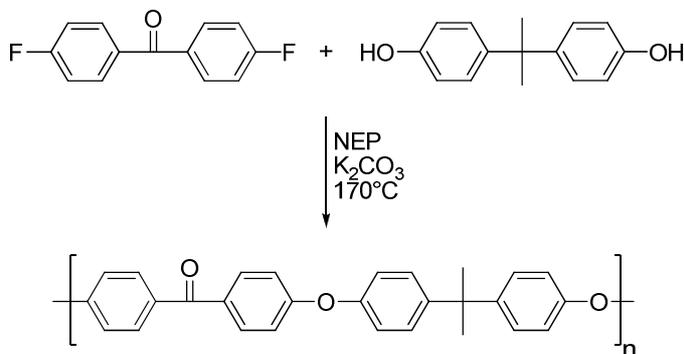


Abbildung 3.22: ^1H -NMR-Spektrum und Aromatenbereich des ^{13}C -NMR-Spektrum eines s-PPSS mit F-Endgruppen.

3.II.1.9 Synthese telecheler PEEK-Oligomerer

Als Blockpartner für das fluorterminale s-PPSS wurde ein Polyetheretherketon (PEEK) ausgewählt, dessen Synthese in Schema 3.7 gezeigt ist.



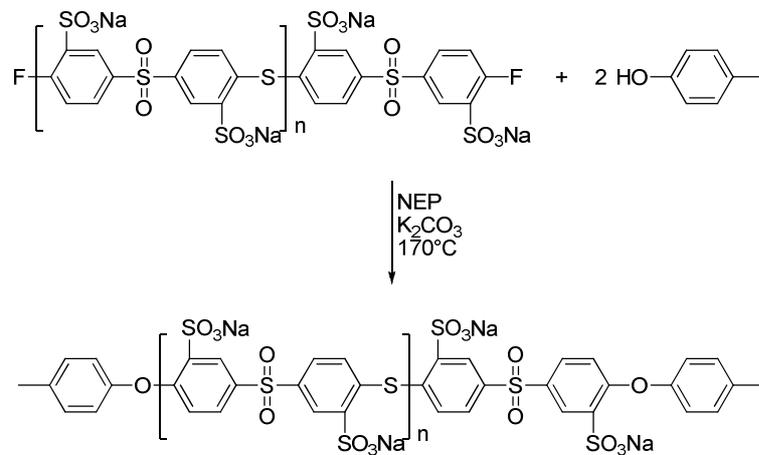
Schema 3.7: Synthese von PEEK-Telechelen für die Blockcopolymer-Synthese

Als Edukte wurden Bisphenol-A und Difluorbenzophenon verwendet. Die Kettenlängen der PEEK-Komponente sollte in der Größenordnung der der verwendeten s-PPSS-Telechele liegen. Deshalb wurde Bisphenol-A in 1,1 Äquivalenten eingesetzt, um auf diesem Weg Oligomere mit Hydroxyendgruppen zu erhalten. Die erhaltenen Telechele wurden durch fraktionierte Fällung gereinigt und vereinheitlicht und nachfolgend NMR-spektroskopisch und durch GPC charakterisiert. Mehrere Präparate unterschiedlicher mittlerer Kettenlänge konnten so

auf einfachem Wege verfügbar gemacht und für die nachfolgende Blockcopolymer-Synthese genutzt werden.

3.II.1.10 s-PPSS-*b*-PEEK-Multiblockcopolymer-Synthese

Die zuvor hergestellten und gereinigten telechelnen, fluorterminalen s-PPSS müssen in möglichst exakt stöchiometrischen Verhältnissen mit den PEEK-Telechelen umgesetzt werden, um hochmolekulare Blockcopolymere zu erzeugen. Mit *p*-Kresol wurden daher zunächst Modellreaktionen durchgeführt, um die Funktionalität der Telechelen besser bestimmen zu können (Schema 3.8).



Schema 3.8: Modelreaktion mit fluorterminalen s-PPSS-Telechelen

Bei dieser Reaktion wurde zur Auswertung auch das ^{13}C -NMR-Spektrum herangezogen. Es ist zu erkennen, dass die Signale des C-Atoms, an dem die F-Endgruppe deutlich zu sehen war, nicht mehr vorhanden ist. Stattdessen sind kleine Signale an den Stellen zu erkennen, an denen die Signale von dem ehemaligen *p*-Kresol zu erwarten sind (Abbildung 3.23).

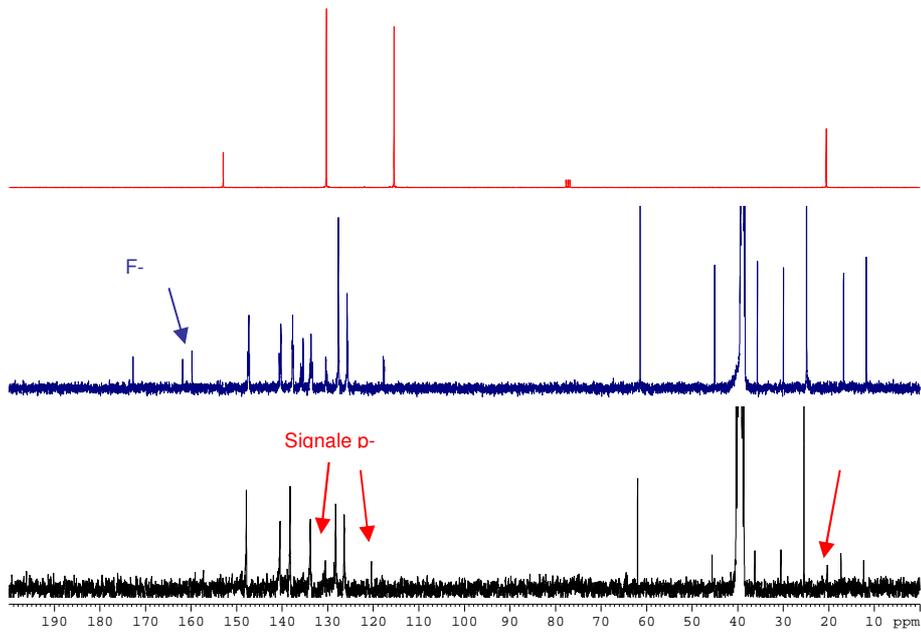
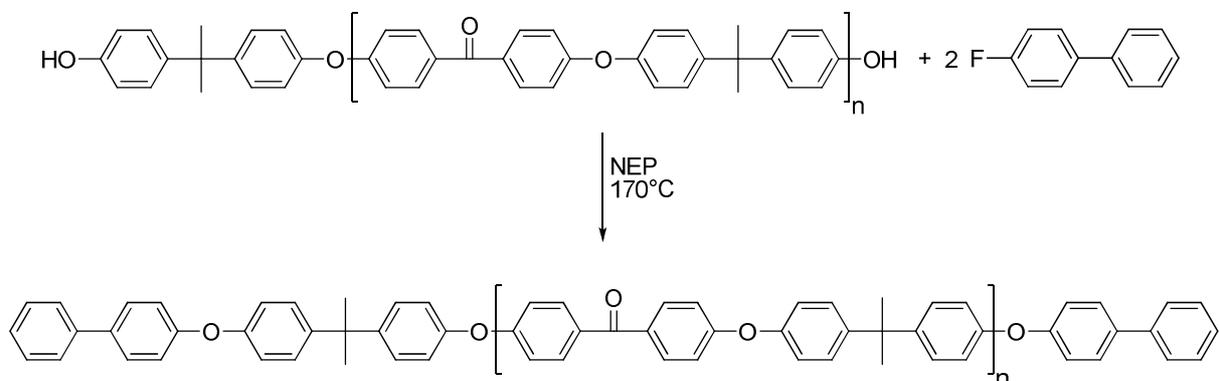


Abbildung 3.23: ^{13}C -NMR-Spektren für die Modellreaktion telecheler s-PPSS (schwarz Modellreaktion, blau s-PPSS, rot p-Kresol)

Als monofunktionale Modelsubstanz für analoge Studien am Polyetheretherketon wurde 4-Fluorobiphenyl verwendet (Schema 3.9).



Schema 3.9: Modelreaktionen mit PEEK zur Bestimmung der Telechel-Funktionalität

Zur Auswertung der Ergebnisse wurde hier vor allem das ^1H -NMR-Spektrum herangezogen (Abbildung 3.24). Man sieht kleine Signale, die von dem ehemaligen 4-Fluorobiphenyl hervorgerufen werden. Die Integrale liegen in Näherung gut bei den erwarteten Werten, wenn man im konkreten Fall von dem mittels GPC bestimmten Molekulargewicht von ca. 5500 g/mol beim PEEK ausgeht.

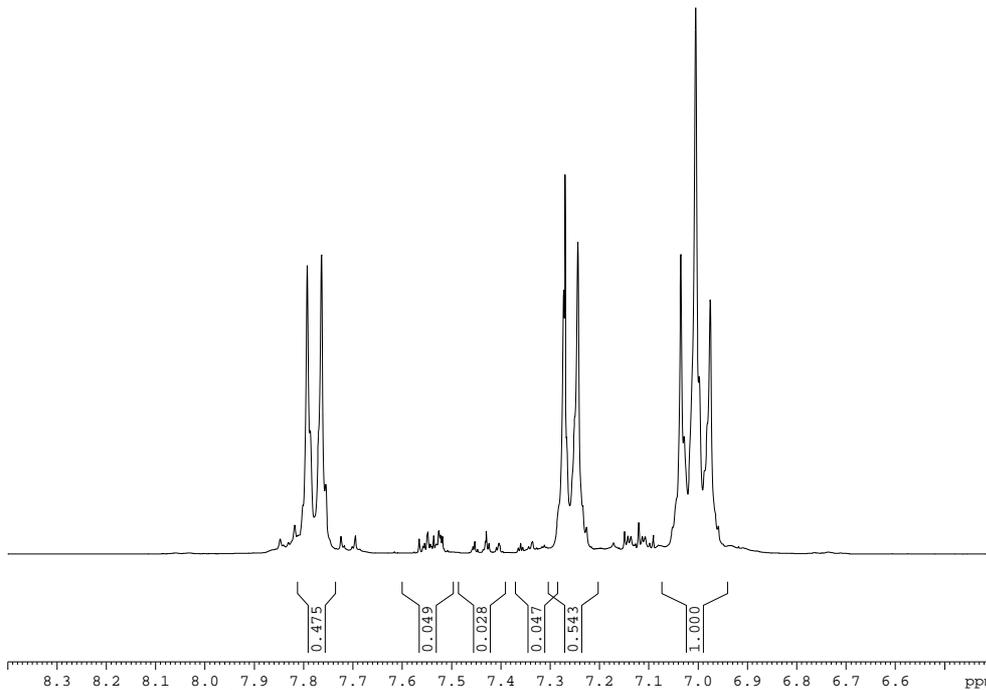
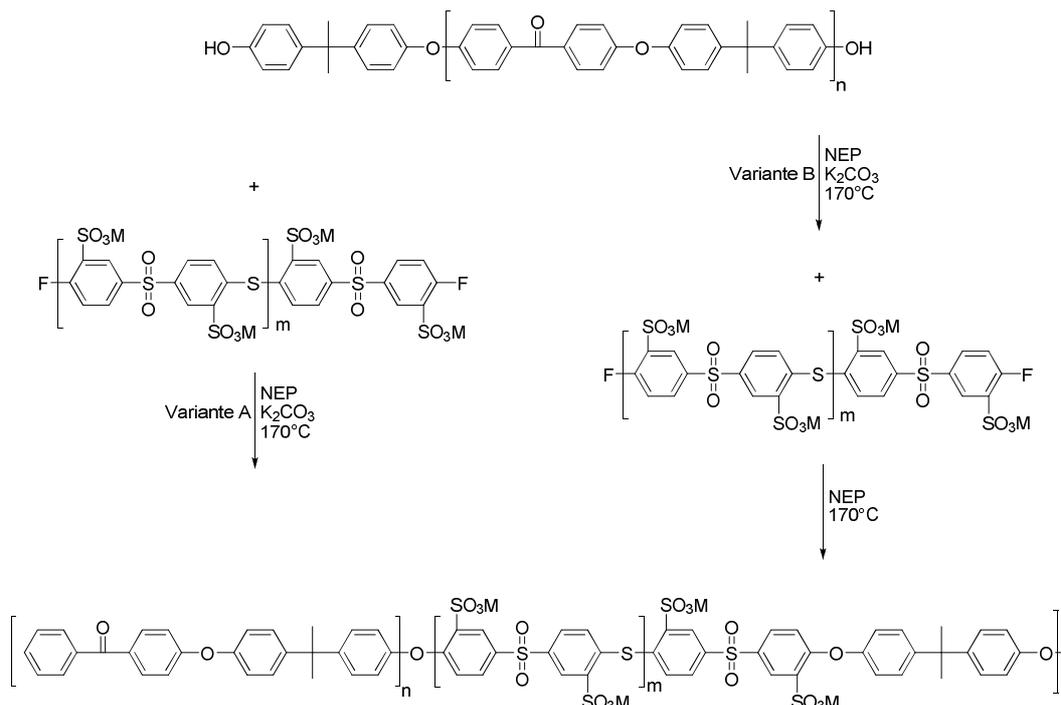


Abbildung 3.24: ^1H -NMR-Spektrum eines repräsentativen Produktes aus der Modellreaktion mit PEEK gemäß Schema 3.9

Da die Oligomere darüber hinaus eine hinreichende Reaktivität, wie sie für die Blockcopolymerisation benötigt wird, zu zeigen schienen, wurden im folgenden verschiedene Blockcopolymere dargestellt. Als besonders wichtig erwies sich dabei die Gewährleistung der Homogenität der Reaktionsmischung. Letztlich konnte ein sehr gutes Vorgehen gefunden werden, das gemäß Schema 3.10 zu den gewünschten Zielstrukturen führt.



Schema 3.10: Synthese der Multiblockcopolymere

Die erhaltenen NMR-Spektren belegen die Bildung der erwarteten Polymerstruktur. Exemplarisch zeigt Abbildung 3.25 ein entsprechendes ^1H -NMR-Spektrum.

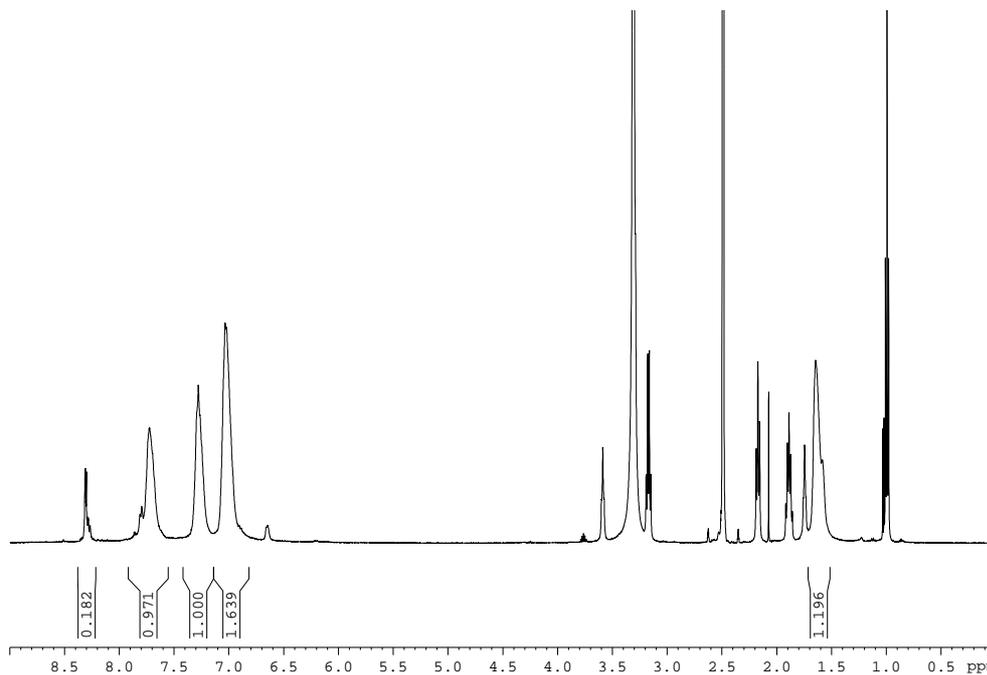


Abbildung 3.25: ^1H -NMR-Spektrum eines s-PPSS-b-PEEK-Multiblockcopolymers

Derzeit laufen noch abschließende Untersuchungen zum Phasenverhalten, zur Oxidation sowie zu den Filmbildungseigenschaften der nun vorliegenden Zielpolymeren.

3.II.1.11 Publikationen

Aufgrund der über fast die gesamte Förderperiode hinweg kritischen Erkenntnislage konnte bisher noch keine Publikation der Ergebnisse erfolgen. Die Studien der letzten Monate haben jedoch erheblich mehr Licht in die Zusammenhänge gebracht, so dass sich ein erstes Manuskript in Vorbereitung befindet.

**Abschlussbericht
HiPEM- MPI-FKF**

0 3 S F 0 3 2 3 C

**„Verbesserung der Eigenschaften sulfonierte Polysulfone für deren
Anwendung als protonenleitende Membran in DMFCs und HT- PEM-FCs“**

im Rahmen des **Verbund-Projekts: PEM-FC**

**Hochleistungs-Protonenaustauschmembranen für FC-Anwendungen
auf der Basis sulfonierter Polysulfone (HiPEM)**



im Rahmen des Netzwerks:
„PEM-Brennstoffzellen“

im Rahmen des BMBF-Förderschwerpunkts:
**„Netzwerke Grundlagenforschung erneuerbare Energien und
rationelle Energieanwendung“**

Förderzeitraum:

01.01.2007 – 31.12.2009

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministerium für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 03SF0323C gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Name: Klaus-Dieter KREUER
Institution: Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Adresse: Heisenbergstr. 1, 70569 Stuttgart
Telefon: 0711-689-1772
Fax: 0711-689-1722
E-Mail: kreuer@fkf.mpg.de

4.1 Kurzdarstellung

4.1.1 Aufgabenstellungen

Im Rahmen von HiPEM-MPI-FKF wurden die folgenden Arbeitspakete bearbeitet:

- I. Die experimentellen Voraussetzungen zur Membrancharakterisierung (dynamische Mechanische Analyse als Funktion von T und RH, PFG- und E-NMR zur Messungen von Protonendiffusionskoeffizienten und elektroosmotischer Mitführung) wurden geschaffen.
- II. Die Synthese von vollsulfoniertem Polyphenylensulfon (S-220) wurde optimiert und Molekulargewichte von bis zu 400 Kg/mol erzielt
- III. Blends von Polybenzimidazol und S-220 unterschiedlicher Mikrostruktur wurden dargestellt und elektrochemisch charakterisiert.
- IV. Eine Finite-Elementeprogramm zur Simulation der Wasserverteilung und des Transportes durch protonenleitende Membranen wurde geschrieben und getestet.
- IV. Protonendiffusionsmessungen (mittels PFG-NMR), Kleinwinkelröntgenbeugung (SAXS) und DMA Messungen als Funktion von T und RH wurden an Proben der Partner durchgeführt.

4.1.2 Voraussetzungen

Die gerätemäßige Ausstattung, das Fachwissen des eingesetzten Personals, und die Verfügbarkeit aller notwendigen Ressourcen waren am MPI-FKF gegeben. Die ersten Vertreter der bearbeiteten Materialklasse wurde zuvor erstmals am MPI-FKF dargestellt und charakterisiert.

4.1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Arbeitspakete wurden weitestgehend entsprechend des Arbeitsplans abgearbeitet. Im präparativen Bereich konnten aber die Darstellung von Kompositen mit einer auf diesem Gebiet spezialisierten Gruppe (V. DiNoto, U-Padua) durchgeführt werden, was wiederum Kapazitäten freisetzte, die genutzt wurden, um sich mehr der Darstellung von Blends (PBI-OO/S-220) zu widmen. Darüber hinaus waren keine Anpassungen oder Änderungen des Arbeitsplans notwendig.

4.1.4 Wissenschaftlich- technischer Anfangsstand

Zu Projektbeginn waren die Eigenschaften verfügbarer protonenleitender Ionomere (insbesondere Perfluorsulfonsäuren wie Nafion) nicht zufriedenstellend für deren Einsatz als Separatormembran in Direktmethanol Brennstoffzellen (DMFC) und PEM-Brennstoffzellen, die bei erhöhten Temperaturen ($T = 110-120^{\circ}\text{C}$) betrieben werden [1]. Damit war die Verfügbarkeit geeigneter Membranmaterialien ein wichtiger Schlüssel zu weiteren Fortschritten in der Brennstoffzellentechnologie. Kohlenwasserstoff basierte Membranen (insbesondere Polyarylene) wurden bereits seit den frühen 90er Jahren als Alternative diskutiert, doch schienen hinreichende Protonenleitfähigkeit und Stabilität auf der einen Seite und Herstellung in guten Ausbeuten und Unlöslichkeit auf der anderen Seite nicht vereinbar. Erst kurz vor Projektbeginn war es unserer Arbeitsgruppe gelungen, Protonen leitende Ionomere auf Basis sulfonierter Polysulfone zu entwickeln, die bezüglich vieler Eigenschaften deutliche Verbesserungen im Vergleich zum Stand der Technik aufweisen [2]. In Bezug auf Anwendungen in DMFCs zeigten diese gegenüber Nafion stark reduzierte Permeation und elektroosmotische (Wasser und Methanol) Mitführung, und sogar, im Gegensatz zu Nafion, eine deutliche Selektivität für die Aufnahme von Wasser gegenüber Methanol (Selektivitätskoeffizienten bis 20 wurden beobachtet). Für die Anwendung in Hochtemperatur PEM Brennstoffzellen waren die sehr hohen Leitfähigkeiten bei geringer Befeuchtung und die hohe thermische und hydrolytische Stabilität als auch die hohe Beständigkeit gegen Oxidation entscheidend für Ihre Auswahl als Membranbasismaterial.

Jedoch standen die für Polyarylene typischen mangelnden mechanischen Eigenschaften einer sofortigen Anwendung in Brennstoffzellen im Wege. Wenngleich die hohe Glasübergangstemperatur reiner sulfonierter Polyphenylensulfone eine irreversible Deformation bei hohen Temperaturen und geringen Feuchten verhindert,

ist die damit einhergehende Sprödigkeit häufig die Ursache für Rissbildung. Die günstigen Eigenschaften für den Einsatz in DMFCs hängen eng mit der hohen Ladungsdichte zusammen. Diese führten jedoch ab einer bestimmten Ionenaustauschkapazität (ca. 2,2 meq/g) zu unerwünschter Wasserlöslichkeit.

Die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften unter Beibehalt der hervorragenden chemischen und elektrochemischen Eigenschaften standen deshalb im Vordergrund des folgenden Projektes.

4.1.5 Zusammenarbeit

HiPEM-MPI-FKF stand während der gesamten Projektlaufzeit und darüber hinaus in enger, wissenschaftlichen Zusammenarbeit mit den anderen HiPEM-Partnern. Es wurden insbesondere zahlreiche Protonendiffusions- und SAXS-Messungen an Membranen der Partner durchgeführt und die Resultate allen Partners zu Verfügung gestellt. des Weiteren wurden Blendmembranen von der Fumatech in Brennstoffzellen getestet.

4.II Eingehende Darstellung

4.II.1 Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

Die Zuwendung bestand im Wesentlichen aus Personalmitteln, die zur Finanzierung von Wissenschaftlern verwendet wurden, die im Rahmen ihrer Arbeiten die nachstehend beschriebenen Einzelergebnisse erzielt haben.

4.II.1.1 Experimentellen Voraussetzungen zur Membrancharakterisierung

Eine DMA (Dynamisch Mechanische Analyse) der Firma TA Instruments wurde dahingehend modifiziert, dass Messungen bei erhöhten Temperaturen und Feuchten möglich sind. Dazu wurde der Probenraum mit einem Edelstahlgehäuse gekapselt und mit einem Feuchtesensor versehen. Die Gasversorgung über einen Befeuchter erlaubt relative Feuchten von nahezu 100% bis zu einer Temperatur von ca. 90°C. Bei höheren Temperaturen sind Messungen bis zu einem absoluten Wasserdruck von nahezu 1 atm möglich. Das Gerät wurde unter Verwendung von Nafion 117 als Referenzmaterial erfolgreich getestet.

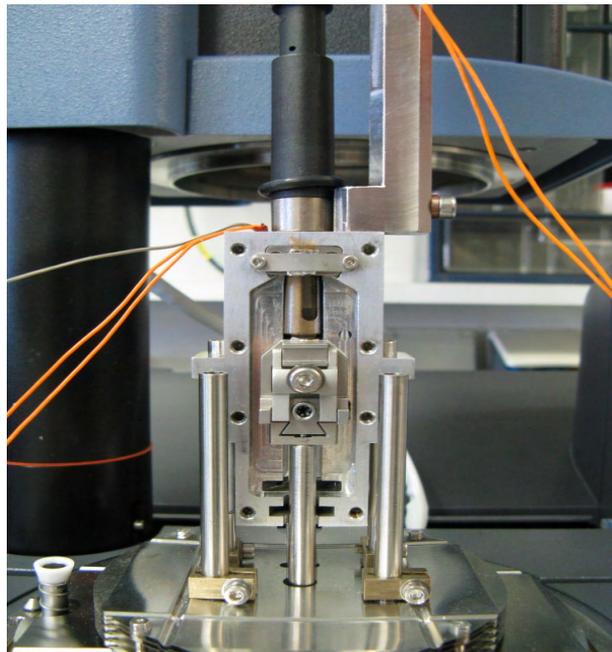


Abbildung 4.1: DMA zur Bestimmung viskoelastischer Eigenschaften als Funktion von T und RH

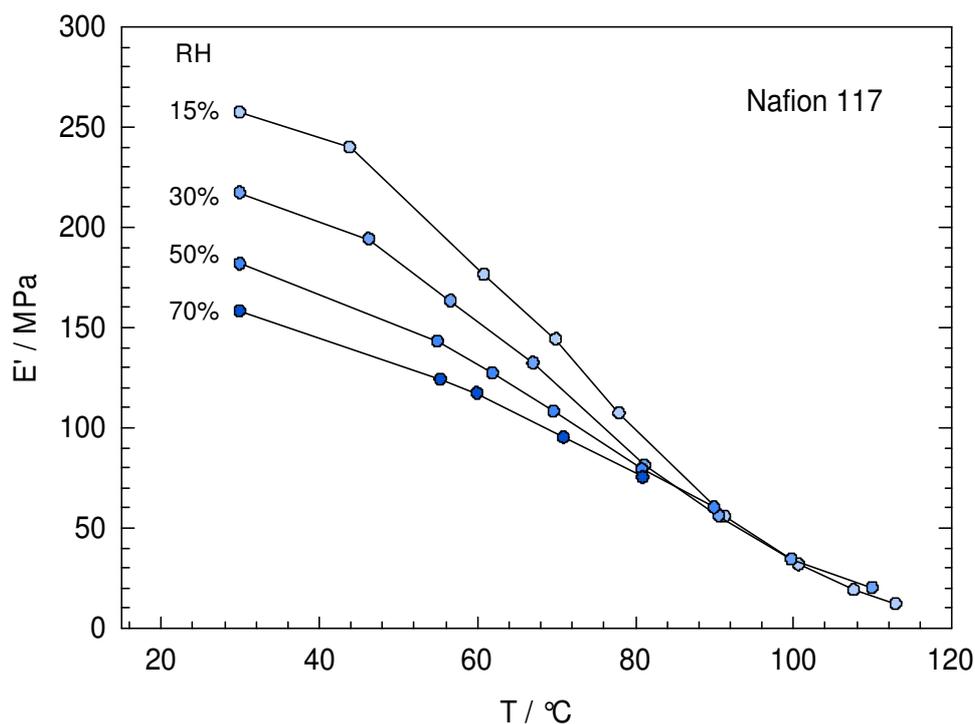


Abbildung 4.2: Realteil der elastischen Konstante von Nafion als Funktion von T und RH.

Darüber hinaus wurde eine selbst gebaute, anfällige Stromquelle zur Versorgung der PFG-NMR Gradienteneinheit durch eine kommerzielle Komponente der Firma Bruker ersetzt. Implementierung (incl. Software) und Test verliefen erfolgreich, so dass im Projekt Protonendiffusionsmessungen durchgeführt werden konnten.

4.II.1.2 Optimierung der Synthese vollsulfonierter Polyphenylensulfone (S-220)

Zu Projektbeginn war hochsulfoniertes Polyphenylensulfon nur mit niedrigen Molekulargewichten (ca. 50 Kg/mol) zu erhalten. Die verwendete Polykondensationsreaktion wurde daher dahin gehend optimiert, das zum einen Alternativen zu Na_2S getestet wurden, zum anderen Polymerisationsdauer und -temperatur optimiert wurden.

Erstaunlicherweise erwies sich Li_2S als günstiger gegenüber Erdalkalisulfiden (z. B. CaS), die schwer löslichere Fluoride bilden und deshalb leichter aus der Reaktion eliminiert werden können. Folgender Syntheseweg wurde daher bezüglich Polymerisationsdauer und -temperatur optimiert:

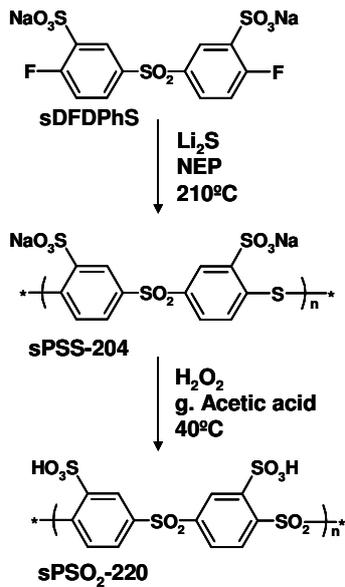


Abbildung 4.3: Reaktionsschema Darstellung s220

Bei konstanter Kondensationstemperatur ($T = 180^\circ\text{C}$) waren die erhaltenen Molekulargewichte kaum abhängig von der Reaktionsdauer, eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf $T = 215^\circ\text{C}$ führte zu Molekulargewichten von bis zu 330 Kg/mol. Die Daten sind folgend als Abbildung und Tabelle zusammengefasst:

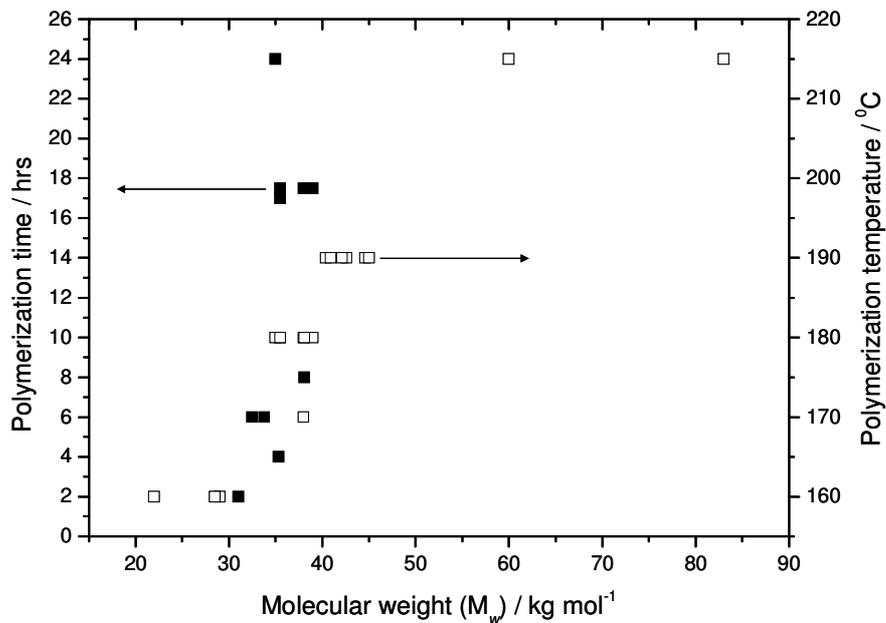


Abbildung 4.4: M_w of S-220 obtained via the Li_2S route.

Tabelle 4.1: M_w of S-220 obtained via the Li_2S route (* after oxidation). PDI is given for completeness

Run	Temperature [°C]	Time [hrs]	Monomer/ Li_2S	M_w [kg/mol]	PDI	* M_w [kg/mol]	*PDI
1	210	10	1.0011	150	2.3	130	1.6
2	210	10	1.0020	330	3-5	150	2.0
3	215	10	1.0030	170	3.4	130	1.6
4	215	10	1.0001	160	3.6	130	1.6
5	215	12	1.0000	120	2.2	95	1.7

4.II.1.3 Blends von Polybenzimidazol und S-220 unterschiedlicher Mikrostruktur

Zur Herstellung von Blends mit PBI-OO (von Fumatech zu Verfügung gestellt) wurde sowohl hochmolekulares S-220 (siehe 4.II.1.2.) eingesetzt als auch zu Vergleichszwecken niedrigmolekulares (ca. 40 kg/mol). Homogene Blends wurden aus einer gemeinsamen Lösung (DMSO) durch zügiges Verdampfen des Lösungsmittels bei $T = 100^\circ C$ erhalten. Um ein Ausfallen zu vermeiden, wurde entweder PBI-OO oder S-220 zuvor neutralisiert. Erst die Säurebehandlung nach Filmbildung führte daher zu der gewünschten Säure/Base Wechselwirkung, die zu einer gewissen Immobilisierung des S-220 in der unlöslichen PBI-OO Matrix führte. Trotzdem ging immer ein gewisser Anteil S-220 im Verlauf der Präparation verloren, so dass die erzielten Ionenaustauschkapazitäten unter denen lagen, die auf Grund der Einwaagen erwartet wurden.

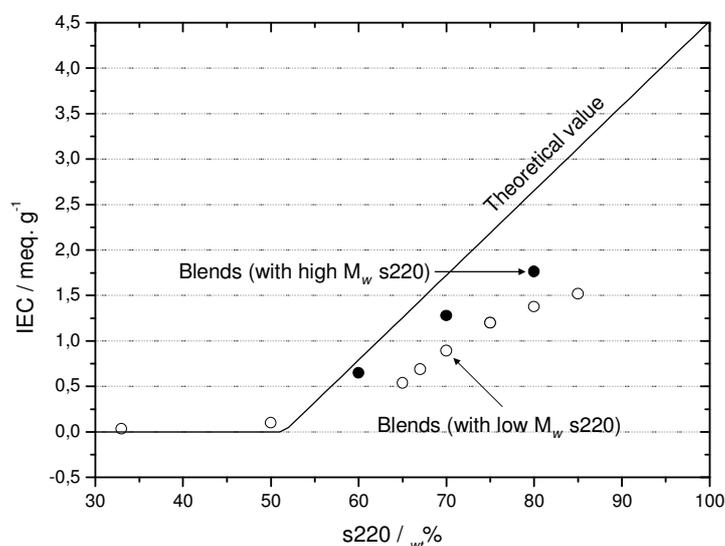


Abbildung 4.5

Dabei verhielt sich hochmolekulares S-220 deutlich günstiger, oberhalb von 80 mol% S-220 waren die Verlust jedoch in keinem Fall akzeptabel, so dass die weiteren Charakterisierungen hauptsächlich für diese Zusammensetzung durchgeführt wurden. Besonders hervorzuheben ist, dass alle Blends keinerlei Erweichung (Glasübergang), wie für PFSA Membranen typisch (siehe Abbildung 4.6).

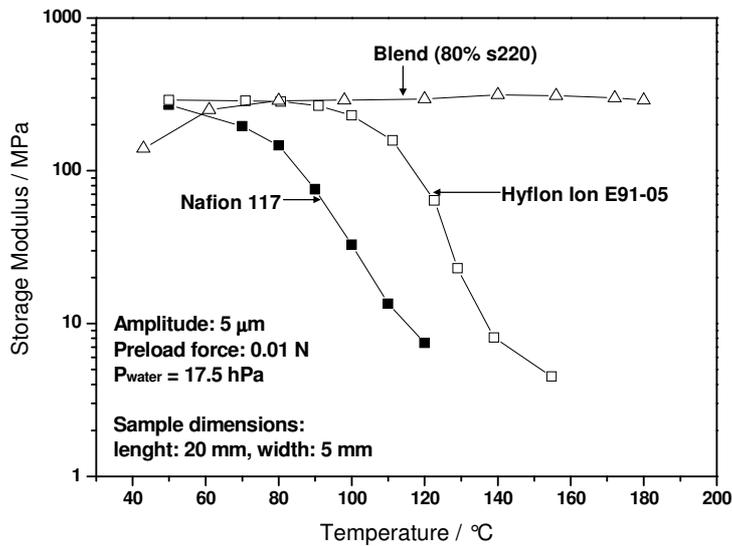


Abbildung 4.6

Die Protonenleitfähigkeit zeigte jedoch deutliche Abfälle gegenüber der Leitfähigkeit des reinen S-220:

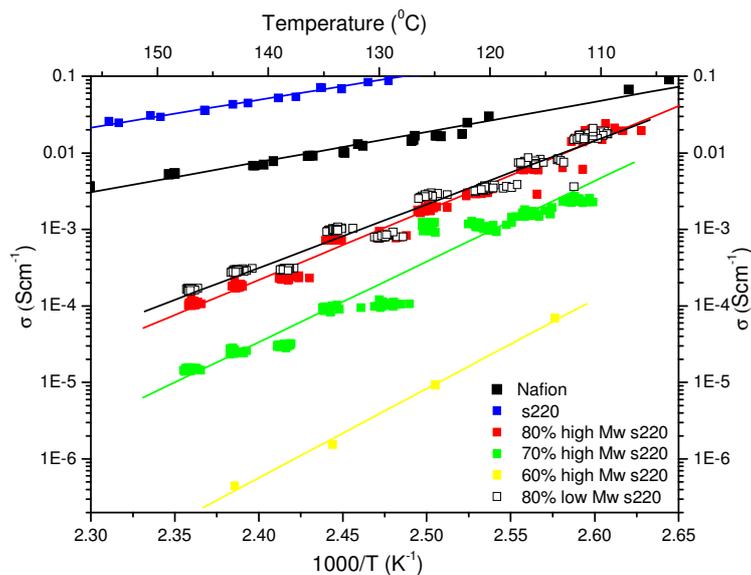


Abbildung 4.7

Selbst für Blends mit sehr hohem S-220 Anteil fielen diese deutlich gegenüber der überragenden Leitfähigkeit von reinem S-220 ab. Dies gilt insbesondere für niedrige relative Feuchten (Wassergehalte). Auf Grund der mit fallendem Wassergehalt ansteigenden Aktivierungsenthalpie ist dieser Effekt bei Raumtemperatur noch ausgeprägter.

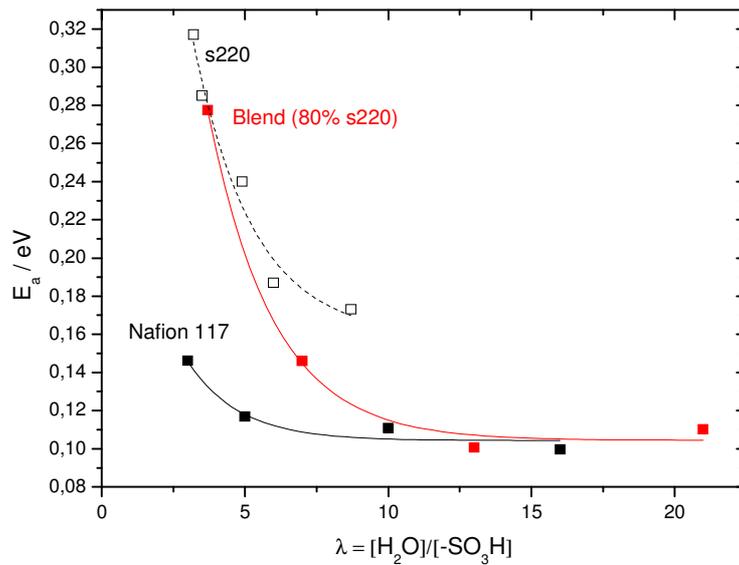


Abbildung 4.8

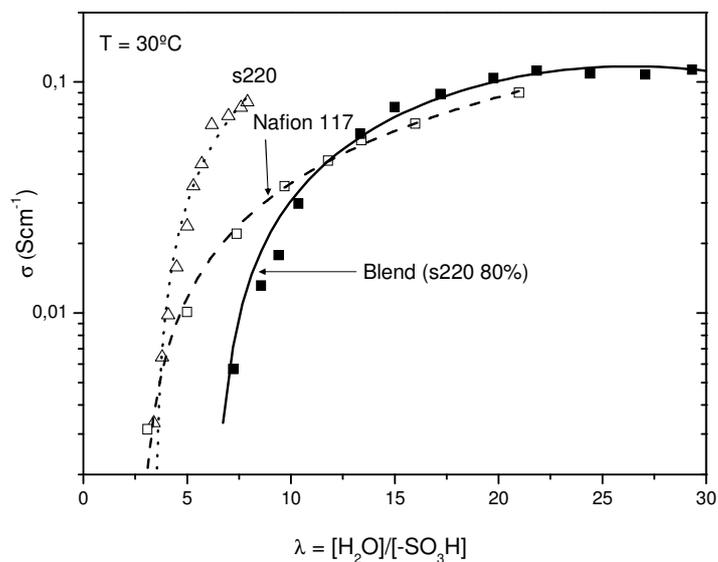


Abbildung 4.9

Damit stellte sich die Frage nach den Ursachen für den dramatischen Leitfähigkeitsrückgang, der in ähnlicher Weise für Blockcopolymere (Leibniz Institut DD) als auch, wenn auch in geringerem Maße, für verzweigte Polysulfone (MPI-P) beobachtet wurde.

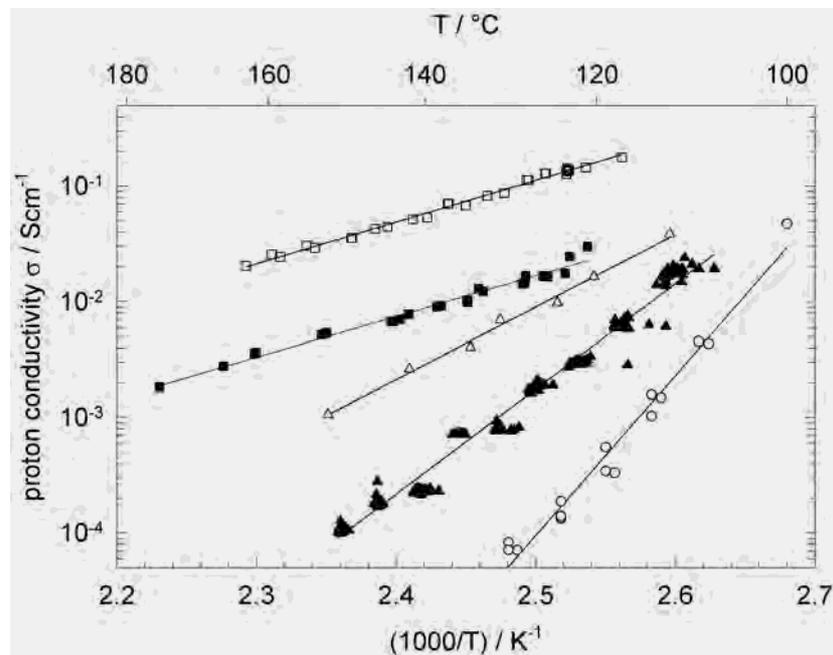


Abbildung 4.10: Leitfähigkeit verschiedener Membranmaterialien, die sulfonierte Polyphenylensulfone als Bestandteil enthalten. Die Leitfähigkeit von Nafion 117 und reinem S-220 sind zum Vergleich angegeben ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ atm}$). Von oben nach unten: S-220, Nafion, vernetztes Polysulfon (MPI-P), S-220-PBI (20%)-blend (MPI-FKF), Blockcopolymer (Dresden)

Die Gründe für diesen starken Leitfähigkeitsabfall werden z.Z. noch untersucht. Da wir davon ausgehen, dass die Effekte im wesentlichen auf Veränderungen der Wasserverteilung in der Membran zurückzuführen sind, haben wir versucht über Strukturinformationen und den Einfluss von Strukturveränderungen auf die Leitfähigkeit den Effekt besser zu verstehen. Die entwickelten Vorstellungen müssen natürlich konsistent mit thermodynamischen Daten des Hydratationswasser sein. Eine gemeinsame Beobachtung für alle im Verbund hergestellten Membranmaterialien ist, dass die typische hochgeordnete nano-Struktur von S-220 völlig verschwunden ist. (Verschwinden des Korrelationspeaks in allen SAXS Spektren)

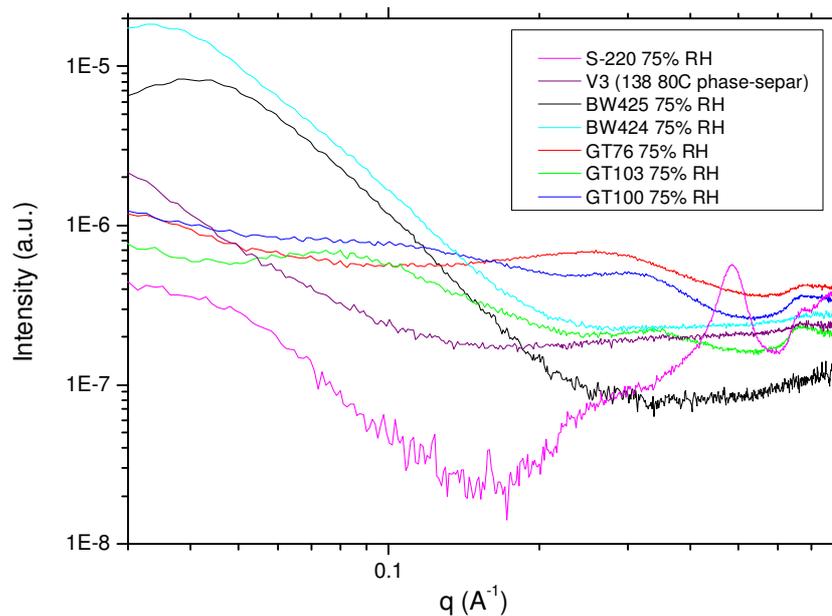


Abbildung 4.11: SAXS von S-220, blends, GT und BW

Keinerlei Ordnung im Bereich bis zu mehreren 10 nm ist erkennbar. Dies deutet auf eine gewisse Größenverteilung der Wasserstrukturen, die eine regelmäßige Packung verhindert.

Die DSC Signaturen des Wasseraufschmelzens und Gefrierens geben bereits einen Eindruck dieser Verteilung. Der sehr gut definierte Gefrierpunkt des Wassers in reinem S-220 spiegelt die geordnete Struktur mit gleichmäßigen Wechselwirkungen für das Hydratationswasser wider.

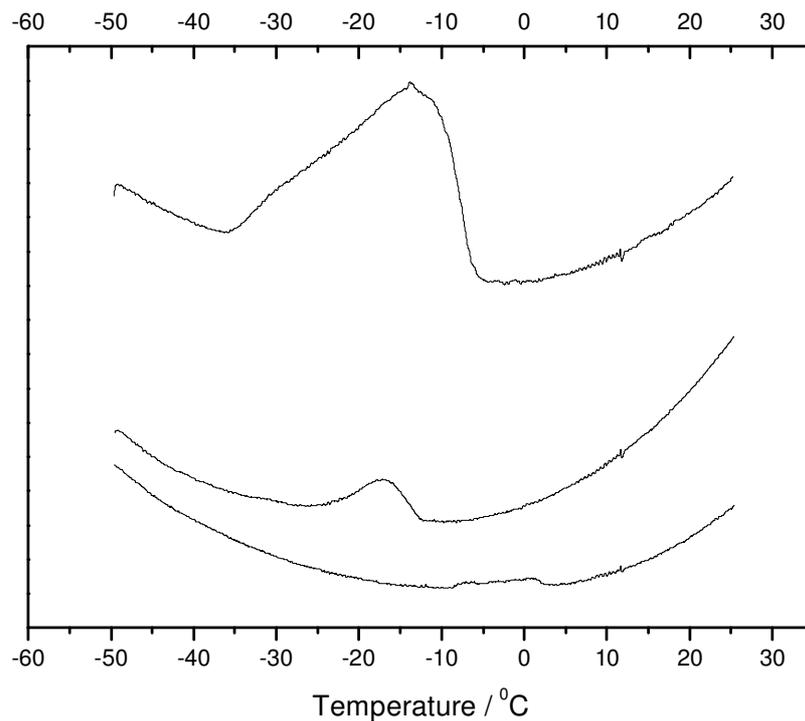


Abbildung 4.12: DSC of (from top to bottom) Nafion, S-220, and a blend (20% PBI), all equilibrated at RH = 90%

Im Gegensatz dazu, ist das Gefrieren und Aufschmelzen des Hydratationswassers für $RH < 90\%$ in Blends kaum zu erkennen, was auf eine Breite Verteilung von Bindungszuständen oder sogar einer Verglasung des Hydratationswassers hindeutet. In beiden Fällen ist mit einem großen Anteil von Wasser zu rechnen, der in sehr engen „Kanälen“ starken Wechselwirkungen mit dem Polymer ausgesetzt ist.

Die Tatsache, dass Blends im direkten Kontakt mit Wasser, eine deutlich größere Menge Wasser aufnehmen, ist Hinweis auf einen Anteil großer Poren, die nur unter diesen Bedingungen gefüllt werden. DSC Messungen an mit wassergesättigten Blends deuten tatsächlich auf zwei Wasserpopulationen, eine mit stark reduziertem Schmelzpunkt und eine zweite, die sich fast wie freies Wasser verhält.

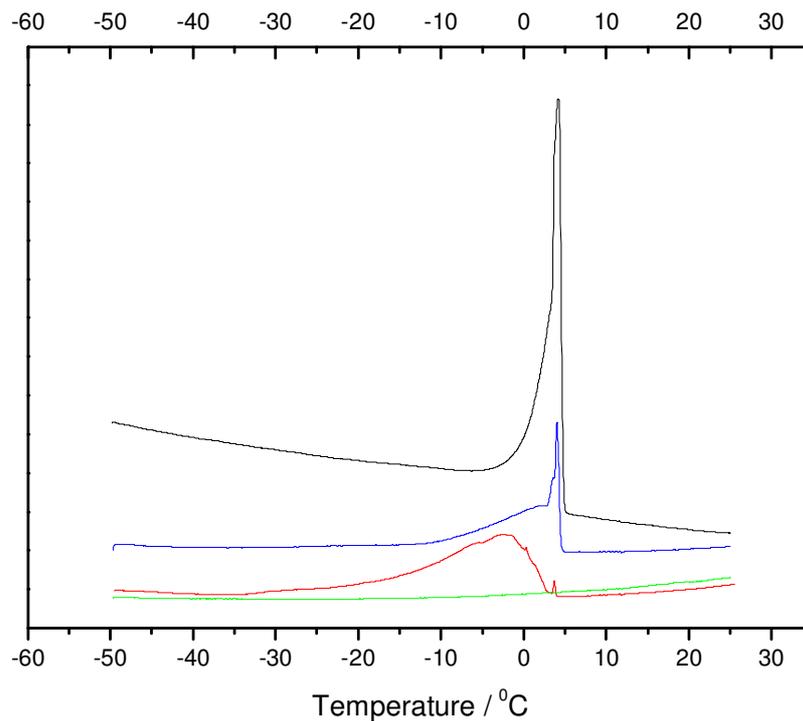


Abbildung 4.13: DSC von wassergesättigten Membranen. Von oben nach unten: blend (20% PBI), blend (30% PBI), Nafion, blend (40% PBI).

Ein hoher Anteil an großen Poren lässt auch eine erhebliche Restporosität im trockenen Zustand erwarten, da Regionen enger Poren benachbarte große Poren stabilisieren können. Geordnete Strukturen enger Porenverteilung (besonders lamellare Morphologien) können bei Entwässerung wesentlich effektiver relaxieren. Entsprechend beobachten wir Restporositäten von Blends im Bereich von 5-9 vol%. Leider konnte die Restporosität von reinem trockenem S-220 wegen seines spröden Charakters noch nicht bestimmt werden, im Falle von Nafion wird aber eine vollständige strukturelle Relaxation beobachtet.

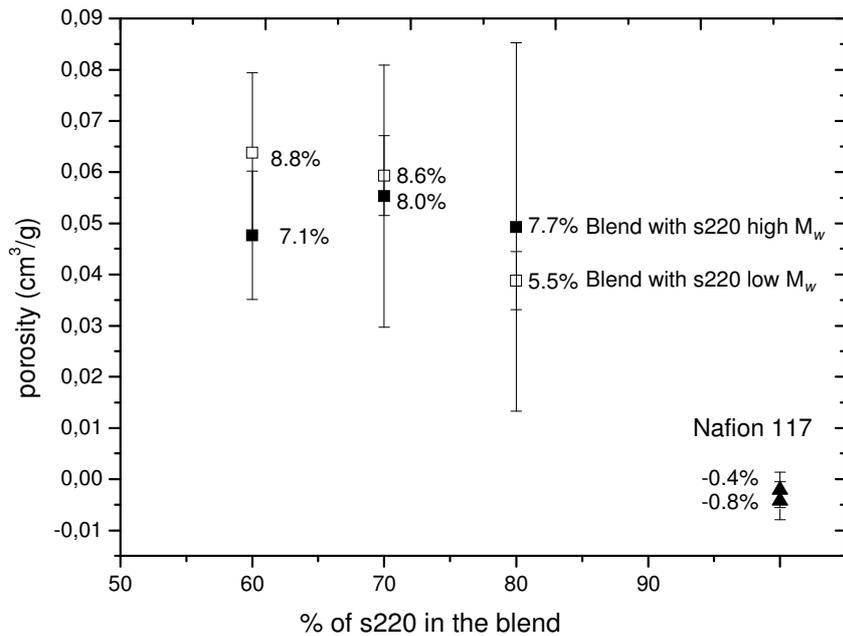


Abbildung 4.14

Offensichtlich weisen alle im Projekt hergestellten Membranmaterialien eine Verteilung der „Wasserporengröße“ auf, wobei die Population von sehr großen Poren nur im Kontakt mit flüssigem Wasser gefüllt werden. Wie sich nun diese Verteilung auf die Leitfähigkeit auswirkt, hängt sehr davon ab, wie diese Poren untereinander verbunden sind. Leider beziehen sich obige strukturelle Informationen nur auf den Nanometer-Bereich, d. h. die langreichweitige Verknüpfung der Wasserstrukturen sind nicht direkt zugänglich. Das Leitfähigkeitsverhalten als Funktion des Wassergehaltes lässt jedoch einige allgemeine Schlussfolgerungen zu:

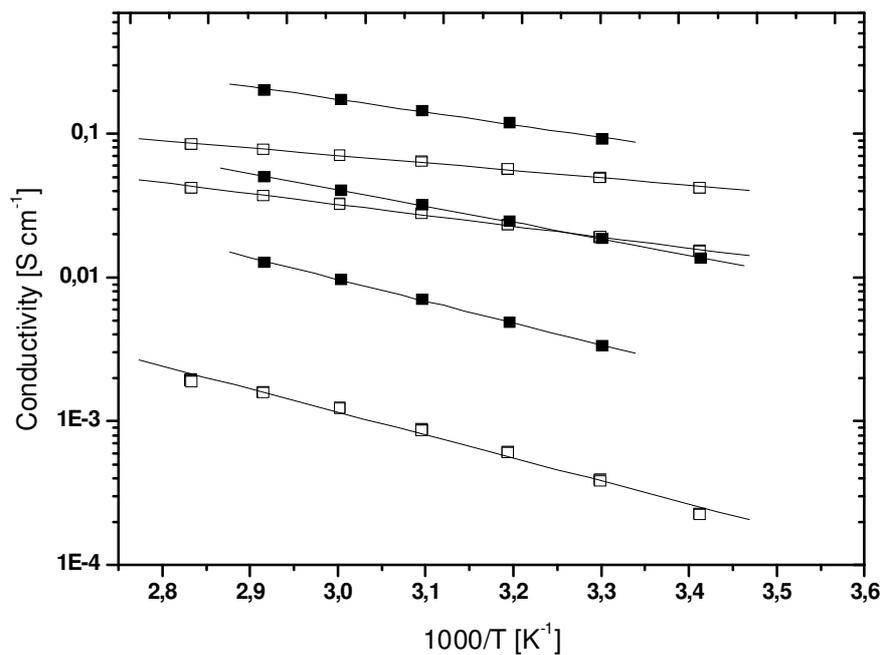


Abbildung 4.15: Conductivity of S-220 (bold) and a blend (20%PBI) (open). Note that the two bottom lines correspond to about the same λ (~ 3.5)

Bei sehr hohen Wassergehalten ($\lambda > 10$) liegt die Leitfähigkeit zwar immer noch deutlich unter der des reinen S-220, erreicht aber durchaus Werte in der Nähe der Leitfähigkeit von Nafion. Wie im Falle von Nafion liegt die Aktivierungsenergie mit ~ 0.11 eV deutlich unter der der Leitfähigkeit von reinem S-220 (~ 0.16 eV bei $\lambda = 10$). In diesem Hydratationsbereich erfolgt die Leitfähigkeit daher vornehmlich über die großen Poren, die allerdings nur mäßig untereinander verbunden sein können. Ansonsten wäre die relativ geringe absolute Leitfähigkeit (bei Raumtemperatur ungefähr Faktor 4) nicht zu verstehen (die geringere Ladungsträgerkonzentration gegenüber der von S-220 lässt maximal eine Halbierung der Leitfähigkeit erwarten). Bei abnehmendem Wassergehalt entleeren sich die großen Poren (siehe DSC) und verlieren ihre Verbindungen vollständig, so dass die Leitfähigkeit ausschließlich über die engeren Poren erfolgen muss. Für sehr geringe Wassergehalte ($\lambda \sim 3$) erreicht die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit den Wert für die Leitfähigkeit von S-220 (~ 0.28 eV), d. h. in diesem Hydratationsbereich erfolgt der größte Teil der Leitfähigkeit über Poren, die ähnlich eng sind wie in reinem S-220, aber eine deutlich höhere Tortuosität haben müssen, um die gegenüber reinem S-220 erheblich reduzierte absolute Leitfähigkeit erklären zu können (mehr als zwei Größenordnungen bei etwa gleicher Aktivierungsenthalpie). Dies ist in

Übereinstimmung mit dem Verschwinden des Korrelationspeaks in den SAXS Spektren(siehe oben).

Neben den trivialen Verdünnungseffekten (Abnahme der Ladungsträgerkonzentration durch Neutralisation mit PBI und Gegenwart eines inerten Volumens, das von PBI und den entleerten großen Poren beansprucht wird), muss auch die Leitfähigkeit in den feinporigen Bereichen deutlich reduziert sein. Dabei deuten vergleichbare Aktivierungsenthalpien auf ähnliche lokale Beweglichkeiten wie in S-220, d. h. die erhöhte Tortuosität sollte erst oberhalb von 1.5 nm beginnen.

Die Vorstellung von nahezu isolierten Poren, getrennt durch gut verbundene feinporige Bereiche hoher Tortuosität ist auch konsistent mit der Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeit der Blends fällt bei niedrigen Feuchten mit zunehmendem Druck in ähnlicher Weise ab wie die reiner Ionomere. Diese Abnahme wird offenbar durch die Leitfähigkeitsabnahme der feinporigen Bereiche hervorgerufen, insbesondere scheint bei niedrigen Feuchten der Protonenstrom um die großen Poren herumzufließen. Ansonsten wäre sogar eine Leitfähigkeits-erhöhung unter Druck, d. h. bei verschwindenden großen Poren, zu beobachten.

Nach jetzigem Kenntnisstand sind die starken Leitfähigkeitserniedrigungen also hauptsächlich die Konsequenz des Verlustes der langreichweitigen Ordnung (> 1.5 nm). Dabei entstehen wässrige Leitfähigkeitspfade schwankender Breite, wobei die effektiven Widerstände von den engsten Stellen bestimmt werden (diese Situation spiegelt sich in den Aktivierungsenthalpien wider). Zum anderen führt die Erhöhung der Tortuosität und die schlechteren Verbindungen zwischen den Wasserstrukturen wahrscheinlich zu einer Verlängerung der Wege, die eine protonische Ladung zwischen zwei Punkten zurücklegen muss. Dies könnte die Erniedrigung der Leitfähigkeitsvorfaktoren erklären, welche den größten Effekt auf die Leitfähigkeit hat. Damit stellte sich die Aufgabe, Membranmaterialien aufzubauen, in denen der Polyphenylensulfon-Anteil sich in ähnlicher Weise arrangiert wie in reinen Polyphenylensulfonen. Um diesen Ansatz in einem ersten Schritt zu prüfen, wurde die Filmbildung von PBI/S-220 Blends in einer Weise variiert (Verlangsamung der Filmbildung durch Erniedrigung der Verdampfungstemperatur), dass sich das Blend bis zu einem gewissen Maß entmischte. Auf diese Weise entstanden PBI reiche und S-220 reiche Bereiche, die offenbar zu einer höheren Leitfähigkeiten führten.

Für einzelne Proben wurden sogar für niedrige Feuchten höhere Leitfähigkeiten als die von Nafion erzielt. Die Resultate waren jedoch schlecht reproduzierbar, und der

S-220 Anteil war naturgemäß nicht vollständig immobilisiert, d. h. zum Teil wasserlöslich.

4.II.1.4 Ein Finite-Elementeprogramm zur Simulation der Wasserverteilung

Ein entsprechendes Programm wurde für eine IDL Programmierumgebung geschrieben und für Nafion, dessen Transportparameter bereits vollständig vorliegen, getestet. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass die Leitfähigkeitserniedrigung bei hohen Temperaturen und niedrigen Feuchten nicht nur durch die Leitfähigkeitserniedrigung im Gleichgewicht hervorgerufen wird, sondern darüber hinaus einen großen Anteil durch elektroosmotische Mitführung hat. Letztere führt zum anodenseitigen Austrocknen der Membran mit entsprechendem Anstieg des Membranwiderstandes. Sobald sulfonierte Polyphenylensulfone als stabile Membran vorliegen, können an diesen die noch fehlenden Permeationsmessungen durchgeführt und das vorliegende Simulationsprogramm eingesetzt werden.

4.II.1.5 Charakterisierung von Proben der Partner

Protonendiffusionsmessungen (mittels PFG-NMR), Kleinwinkelröntgenbeugung (SAXS) und DMA Messungen als Funktion von T und RH wurden an Proben der Partner durchgeführt. Die Daten wurden teilweise in diesem Bericht aber auch in den Berichten der Partner verarbeitet.

4.II.1.6 Zusammenfassung

Das Gesamtziel des Projektverbundes HiPEM war, auf der Basis von sulfonierten Polysulfonen (s-PSU) Membranmaterialien zu entwickeln, die im Vergleich zum Stand der Technik unter Beibehaltung aller vorteilhaften Eigenschaften der reinen s-PSUs deutlich verbesserte mechanische Eigenschaften, insbesondere eine geringere Sprödigkeit und Wasserlöslichkeit, und verbesserte Verarbeitbarkeit aufweisen.

Ziel des Teilprojekts HiPEM-MPI-FKF war einerseits, die experimentellen Voraussetzungen zu schaffen, die viskoelastischen und Transport-Eigenschaften der im Projektverbund dargestellten Membranmaterialien zu messen, darüber hinaus aber auch, eigene präparative Ansätze zu verfolgen.

Es wurde eine kommerzielle DMA in einer Weise umgebaut, dass komplexe elastische Konstanten als Funktion der Temperatur und der relativen Feuchte

gemessen werden können. Darüber hinaus wurde ein NMR Spektrometer dahin gehend modifiziert, dass Wasserdiffusionsmessungen mit Hilfe der PFG-NMR Methode möglich sind. Für Leitfähigkeitsmessungen bei hohen Temperaturen und definierten Feuchten (Brennstoffzellenbedingungen) wurde eine entsprechende Messanordnung entworfen und aufgebaut. Diese neuen experimentellen Möglichkeiten wurden zusammen mit anderen Methoden (z. B. SAXS) zur Charakterisierung neuer Membranmaterialien der Verbundpartner eingesetzt (siehe Berichte der Partner).

Zur Herstellung von Blends aus PBI und sulfonierten Polyphenylensulfonen mussten zunächst die Polymerisationsbedingungen für letztere optimiert werden. Durch Variation des Lösungsmittels, der Polymerisationszeit und Temperatur wurden Bedingungen gefunden, die zu Molekulargewichten von bis zu 300 Kg/mol führten.

Die verfügbaren hochmolekularen sauren sulfonierten Polyphenylensulfonen wurden mit basischem PBI zu Blends verarbeitet. Für PBI Anteile von mehr als 20% wurden formstabile Membranen erhalten, die selbst bei sehr hohen Temperaturen (- 180 °C) keinerlei Erweichung zeigten (PFSA Membranen verlieren ihre Stabilität bereits bei Temperaturen unter 100 °C). Die hohen Protonenleitfähigkeiten bei hohen Feuchten, fielen jedoch mit fallender Feuchte erheblich ab. Die Analyse der Transportparameter (Protonenleitfähigkeit und Wasserdiffusion incl. ihrer Druckabhängigkeit), Untersuchungen der Mikrostruktur (SAXS, Best. des freien Volumens) und des Gefrierhaltens des Wassers (DTA) deuten auf erhebliche Strukturveränderungen des Polysulfonanteils durch Wechselwirkung mit der PBI Matrix. Die für reine Polysulfone typische geordnete Mikrostruktur, die sehr enge aber gleichmäßig breite und gut verbundene Wasserstrukturen enthält, wird nicht mehr beobachtet. Die Befunde sind dagegen konsistent mit dem Vorliegen von relativ großen Poren getrennt von Bereichen sehr feiner ungeordneter Wasserstrukturen hoher Tortuosität.

Ähnliche Trends wurden für die Membranproben der Partner beobachtet, wobei reine verzweigte Polysulfone (MPI-P) noch die höchsten Leitfähigkeiten bei niedrigen Feuchten zeigten. Die Leitfähigkeiten der ersten Blockcopolymere (Dresden) lagen sogar unter denen der Blends.

Im Rahmen des Vorhabens wurde ebenfalls ein Programm geschrieben, das uns in die Lage versetzt, das Verhalten von Polysulfon-Membranen unter Brennstoffzellenbedingungen zu simulieren, sobald alle notwendigen Transportparameter vorliegen.

4.II.1.7 Danksagung

Ich möchte mich bei allen Verbundpartnern für ihre offene und konstruktive Zusammenarbeit bedanken. Mein besonderer Dank gilt der Fumatech, die uns mit vielen Ausgangsstoffen „versorgt“ hat. Ohne die Techniker des MPI-FKF wären die umfangreichen Auf- und Umbauarbeiten (DMA, NMR etc.) nicht in so kurzer Zeit möglich gewesen.

4.II.1.8 Publikationen

1.) C. C. de Araujo, K. D. Kreuer, M. Schuster, G. Portale, H. Mendil-Jakani, G. Gebel, and J. Maier

Poly(p-phenylene sulfone)s with high ion exchange capacity: ionomers with unique microstructural and transport features, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**(17), 3305–3312 (2009). DOI: [10.1039/b822069g](https://doi.org/10.1039/b822069g)

2.) M. Schuster, C. C. de Araujo, V. Atanasov, H. T. Andersen, K.-D. Kreuer, and J. Maier

Highly Sulfonated Poly(phenylene sulfone): Preparation and Stability Issues *Macromolecules* **42**(8), 3129–3137 (2009). DOI: [10.1021/ma900333n](https://doi.org/10.1021/ma900333n)



**Abschlussbericht
HiPEM – MPI-P**

0 3 S F 0 3 2 3 D

**„Optimierung der Herstellung und Eigenschaften von sulfonierten
Polysulfonen und deren Copolymere für PEM-Anwendungen“**

im Rahmen des **Verbund-Projekts: PEM-FC**

**Hochleistungs-Protonenaustauschmembranen für FC-Anwendungen
auf der Basis sulfonierter Polysulfone (HiPEM)**



im Rahmen des Netzwerks:
„PEM-Brennstoffzellen“

im Rahmen des BMBF-Förderschwerpunkts:
**„Netzwerke Grundlagenforschung erneuerbare Energien und rationelle
Energieanwendung“**

Förderzeitraum:

01.01.2007 – 31.12.2009

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministerium für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 03SF0323D gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Name: Dr. Wolfgang H. Meyer
Institution: Max-Planck-Institut für Polymerforschung,
Adresse: Ackermannweg 10, D-55128 Mainz
Telefon: 06131-379400
Fax: 06131-379480
E-Mail: meyer@mpip-mainz.mpg.de

5.1 Kurzdarstellung

5.1.1 Aufgabenstellung

Im Rahmen von HiPEM-MPI-P wurden die folgenden drei Arbeitspakete bearbeitet:

- I. Die Synthese von sulfonierten Polysulfonen (s-PSU) wurde bezüglich hoher Ausbeuten bei hohen Polykondensationsgraden optimiert.
- II. Es wurden Co-Polymere auf der Basis von s-PSU hergestellt und die Auswahl der Comonomeranteile optimiert, um für eine unter PEMFC-Betriebsbedingungen stabile Separatormembran zu erhalten.
- III. Es wurde versucht, die Herstellung von Membranen auf der Basis von s-PSU mit preiswerten Ausgangsstoffen durchzuführen.

5.1.2 Voraussetzungen

Die gerätemäßige Ausstattung, das Fachwissen des eingesetzten Personals, und die Verfügbarkeit aller notwendigen Ressourcen waren am MPI-P gegeben. Es gab zahlreiche Vorarbeiten am MPI-P zum Thema „Solvensfreie polymere Protonenleiter“ (siehe auch Abschlussbericht zu „DryD“).

5.1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Arbeitspakete wurden entsprechend des Arbeitsplans erarbeitet, es waren keine nennenswerten Anpassungen oder Änderungen des Arbeitsplans notwendig.

5.1.4 Wissenschaftlich- technischer Anfangsstand

Ausgangslage war die Erkenntnis, dass die bei Projektstart verfügbaren protonenleitenden Ionomere, insbesondere mit Perfluorsulfonsäuren (PFSA) wie Nafion[®], nicht zufriedenstellend für den Einsatz als Separatormembran in Direktmethanol-Brennstoffzellen (DMFC) und PEM-Brennstoffzellen sind, wenn diese bei erhöhten Temperaturen (110 – 120 °C) betrieben werden sollen¹³. Zudem ist eine hohe Befeuchtung (> 90% r. F.) der Membranen notwendig, um eine ausreichende

¹³ M.F.Mathias, R.Makharia, H.A.Gasteiger, J.J.Conley, T.F.Fuller, C.J.Gittleman, S.S.Kocha, D.P.Miller, C.K.Mittelsteadt, T.Xie, S.G.Yan, P.T.Yu, The Electrochemical Society Interface, Fall **2005**, 24-35;

Protonenleitfähigkeit zu erreichen. Die hohe Methanoldurchlässigkeit der PFSA lässt einen Einsatz in DMFC unter optimalen Bedingungen nicht zu.

Die am MPI-FKF in den letzten Jahren entwickelten Membranen auf Basis sulfonierter Polyphenylensulfone (s-PSU) zeigen bezüglich vieler Eigenschaften deutliche Verbesserungen im Vergleich zum Stand der Technik¹⁴. In Bezug auf Anwendungen in DMFCs zeigen s-PSU gegenüber PFSA stark reduzierte Permeation und elektroosmotische (Wasser- und Methanol-) Mitführung, und im Gegensatz zu PFSA eine deutliche Selektivität für die Aufnahme von Wasser gegenüber Methanol. Für die Anwendung in Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzellen ist sowohl die hohe thermische und hydrolytische Stabilität von s-PSU als auch seine hohe Beständigkeit gegen Oxidation äußerst wichtig. Damit haben s-PSU herausragende Eigenschaften in Bezug auf ihr elektro-chemisches und thermisches Verhalten unter Brennstoffzellenbedingungen. Jedoch stehen die für Polyarylene typischen, mangelhaften mechanischen Eigenschaften einer sofortigen Anwendung in Brennstoffzellen im Wege. Schuster et al. haben einen vielversprechenden Syntheseweg zu s-PSU aufgezeigt¹⁵, jedoch mangelte es zu Beginn des Projekts diesen Materialien noch an günstigen Membraneigenschaften. Insbesondere ergaben die bei Projektstart zur Verfügung stehenden s-PSU-Materialien spröde Filme, die bei thermischer und mechanischer Belastung versagen. Diese negativen Eigenschaften sind typisch für aromatische Polykondensate mit einem relativ niedrigen mittleren Molekulargewicht¹⁶, die jedoch typisch sind, da der Polymerisationsgrad direkt von der Stöchiometrie der zur Polykondensation eingesetzten Monomere und umgekehrt proportional von der Konzentration der Verunreinigungen abhängt¹⁷. Höhere Molekulargewichte werden konsequenterweise nur dann erreicht, wenn auf höchste Reinheit und genaue Stöchiometrie bei der Polykondensation geachtet wird. Im konkreten Fall dürfte der Wassergehalt der sulfonsäurehaltigen Monomere eine Quelle für Verunreinigungen darstellen, da Sulfonsäuren hygroskopisch sind. Verbessern lassen sich die Filmbildungs- und Membraneigenschaften in der Regel auch durch den Einbau von „weichmachenden“ Copolymerbausteinen¹⁸.

¹⁴ M.Schuster, K.D.Kreuer, H.T.Anderson, A.Maier, *Macromolecules* **2007**, 40(3), 598-607;

¹⁵ M.Schuster, C.C. de Araujo, V.Atanasov, K.D.Kreuer, A.Maier, *Macromolecules* **2009**, 42(8), 3129-3137;

¹⁶ *Polymer Handbook*, I.Brandrup, E.H. Immergut (Hrsg.), Wiley-Interscience, N.Y. et al, **1999**;

¹⁷ *Chemie & Physik der synthetischen Polymeren*, J.M.G. Cowie (Hrsg.), Vieweg, Braunschweig **1997**;

¹⁸ *Makromoleküle*, H.G.Elias (Hrsg.), Hüthig & Wepf, Basel **1990**;

Sulfonierte Polysulfone waren nach Auswertung des Chemical Abstract Service zu Beginn des Projekts nicht beschrieben. Hingegen gab es zahlreiche Publikationen und Patentschriften über sulfonierte Poly(arylenethersulfone)¹⁹. Dies hängt unmittelbar mit der erhöhten Reaktivität der Ether gebundenen Aromaten zusammen, die eine leichtere Sulfonierbarkeit aber auch eine instabilere S-C-Bindung bedeuten²⁰. Auch gab es zahlreiche Publikationen über analoge Polykondensate mit Thioethergruppen²¹. Die Synthese von sulfonierten Poly(arylenethersulfonen) geht meistens von sulfonierten Dihalogendiphenylsulfonen und sulfonierten Arylethern aus und war ebenfalls gut beschrieben²². Daneben waren unsulfonierte Polysulfone ebenfalls gut in der Zeitschriften- und Patentliteratur vertreten²³. Auch die Oxidation von Polysulfiden zu Polysulfonen war bereits in der Patentliteratur beschrieben worden²⁴. Die Synthese von s-PSU wurde jedoch zuerst von M. Schuster et al. in einem Patent in 2005 dargelegt²⁵. Diese Publikation stellte die Grundlage der in diesem Projekt durchgeführten Arbeiten dar.

5.1.5 Zusammenarbeit

HiPEM-MPI-P stand während der gesamten Projektlaufzeit und darüber hinaus in enger, wissenschaftlicher Zusammenarbeit mit den anderen HiPEM-Partnern.

¹⁹ z. B. J.E.Mc.Grath et al., J.Membr. Sci., **2002**, 197, 231;

²⁰ J.O.Morley, D.W.Roberts, J.Org.Chem., **1997**, 62, 7358;

²¹ z. B.: E.Fossum et al., Polymer Preprints **2004**, 45, 22;

²² z. B.: J.E.McGrath et al., J.Polym.Sci., Polym.Chem., **2003**, 41, 2264;

²³ z. B.: D.J.Williams et al., Macromolecules, **2002**, 35, 1685;

²⁴ z. B. : D.Zierer, H.Scheckenbach, **2000**, US 601 3761;

²⁵ M.Schuster et al., Patentanmeldung PCT/EP2006/002087;

5.II Eingehende Darstellung

5.II.1 Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

Die Zuwendung bestand im Wesentlichen aus Personalmitteln, die zur Finanzierung von Wissenschaftlern verwendet wurden, die im Rahmen ihrer Arbeiten die nachstehend beschriebenen Einzelergebnisse erzielt haben.

5.II.1.1 Die Synthese von s-PSU wurde bezüglich hoher Ausbeuten bei hohen Polykondensationsgraden optimiert.

Zu Beginn der Projektarbeit wurde einerseits versucht, die Synthesebedingungen für die Polykondensation zum Aufbau der Zielpolymere anhand von Modellverbindungen zu optimieren, andererseits wurden AB-Monomere synthetisiert, um das Stöchiometrieproblem bei der Polykondensation zu vermeiden. F-Aromaten konnten vollständig mit Thiophenolen in NMP bei 165°C und K_2CO_3 oder CsF umgesetzt werden. Die kostengünstigeren Cl-Aromaten waren unter den gleichen Bedingungen nicht hinreichend genug reaktiv. Nur mit CsF konnte das preiswerte Na_2S anstelle von Thiophenolen eingesetzt werden, jedoch ist CsF selbst toxisch und teuer und kann nur schlecht „recycled“ werden. Aus sulfoniertem Bis(fluorphenyl)sulfon und Bis(thiophenol)sulfid konnte unter den modellhaft optimierten Bedingungen ein sulfoniertes Polysulfon mit einem M_w von über 100.000 erhalten werden. Die Versuche, günstige AB-Monomere herzustellen erwiesen sich jedoch als zu umweghaft und kostspielig, sodass diese Zielrichtung nicht weiter verfolgt wurde.

Weiterhin wurden Polykondensationsversuche mit sulfoniertem Bis(fluorphenyl)sulfon und aliphatischen Bisthiolen der Struktur $HS-(CH_2)_n-SH$, deren Kettenlänge bis $n=8$ variiert wurde, unternommen, um die Filmbildungseigenschaften und Löslichkeiten der Zielpolymere zu verbessern. Mit $n=8$ wurde ein Polymer mit $M_w=73.000$ erhalten, das recht günstige Eigenschaften aufweist. Weitere Versuche betrafen die Einführung von Verzweigungen und die Anwendung einer katalytisch unterstützten Polykondensation ausgehend von Cl-Aromaten.

Mit Bisfluoriden und Dithiolen als Monomere, und mit $CaCO_3$ als „Katalysator“ konnten in NMP bei Reaktionszeiten von 72h (davon 16h azeotrope Toluoldestillation zur Entfernung von Reaktionswasser) und bei 185°C Reaktionstemperatur Polymere mit $100.000 < M_w < 400.000$ und $2.21 < M_w/M_n < 2.66$ reproduzierbar erhalten werden. Diese Polymere mit einem für Polykondensate relativ hohen Molekulargewicht weisen gute Filmbildungseigenschaften auf. Unter den gleichen Bedingungen

ergeben Bischloride nur mäßige Molekulargewichte, sodass zwar ein Syntheseweg mit preiswertem „Katalysator“, nicht aber mit billigen Monomeren gefunden wurde (s. Abbildung 5.1 1 und Tabelle 5.1). Auf diese Weise wurden Polymere mit einer Ionenaustauschkapazität von IEC = 1,83 bis 2,78 hergestellt.

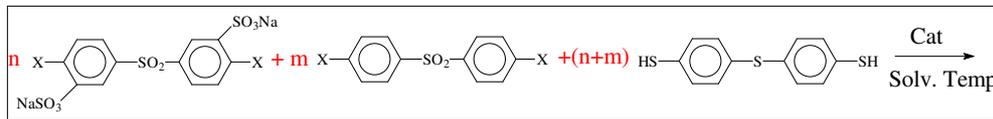


Abbildung 5.1 Gleichung 1

Tabelle 5.1

Polymer	N	m	X	IEC (meq/g)	Mn	Mw	Mw / Mn
GT 89/1	1	0.7	F	1.83	152.820	402.260	2.63
GT 89/2	1	0.7	F	1.83	157.780	405.700	2.57
GT 85/1	1	0.7	Cl	1.83	14.610	20.430	1.40
GT 85/2	1	0.7	Cl	1.83	15.140	21.370	1.41
GT 99	1	0.4	F	2.35	69.180	152.560	2.21
GT 98	1	0	F	2.78	40.030	106.420	2.66

5.II.1.2 Es wurden Co-Polymere auf der Basis von s-PSU hergestellt und die Auswahl der Comonomeranteile optimiert, um für eine unter PEMFC-Betriebsbedingungen stabile Separatormembran zu erhalten.

Das Ziel, möglichst hochpolymere Polykondensate zu erhalten, die sowohl im trockenen Zustand noch hinreichend elastisch genug sind, um nicht unter Spannung spröde zu brechen, und die im gequollenen Zustand noch mechanisch stabil genug sind, um als Membran in einer PEMFC zu fungieren, wurde durch Copolymerisation und den Einsatz von unsymmetrischen Monomeren erreicht. Auch das Quell- und Leitfähigkeitsverhalten entsprechender Polymere ist sehr zufriedenstellend, sodass derartige Polymere das Potenzial für eine technische Weiterentwicklung aufweisen (s. Abbildung 5.2 und Tabelle 5.2). Leider ist das bisfluorierte Phosphinoxid relativ teuer, sodass es nur in geringen Mengen zum Einsatz kommen sollte. Es wurden Polymere mit $80.000 < M_w < 160.000$ und $1.82 < M_w / M_n < 3.46$ mit einer Ionenaustauschkapazität von IEC = 1,72 bis 2,32 erhalten.

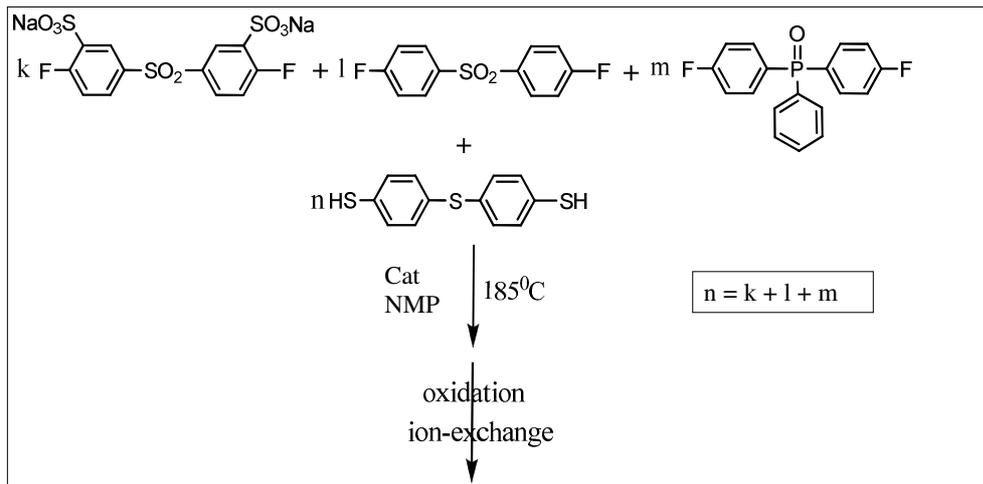


Abbildung 5.2

Der günstige Effekt von geringfügiger Verzweigung auf die mechanischen Eigenschaften wurde bereits mit etherhaltigen Monomeren untersucht. Um die hohe chemische Stabilität der s-PSU zu erhalten, wurden analoge Verzweigungen auf reiner Sulfonylbasis realisiert (s. Abbildung 5.3).

Tabelle 5.2

Polymer	k	l	m	IEC (meq/g)	M _n	M _w	M _w / M _n
GT 73	3	2	1	1.74	37.170	96.990	2.61
GT 74	2	1	1	1.72	46.070	159.510	3.46
GT 77	3	1	1	2.01	32.590	79.680	2.45
GT 78	4	1	2	2.19	42.600	116.580	2.74
GT 102	20	6	3	2.20	35.710	85.440	2.39
GT 100	20	4	3	2.32	70.460	128.730	1.82

Tatsächlich wurde eine Serie von Polymeren erhalten, die sich sowohl im trockenen Zustand als hinreichend elastisch, als auch aus Lösung gut verarbeitbar, mit günstigen Filmbildungseigenschaften und auch im gequollenen Zustand noch mechanisch stabil genug erwiesen. Bei der Synthese von geringfügig verzweigten Polymeren muss sehr sorgfältig darauf geachtet werden, dass der Anteil der trifunktionellen Monomere eine kritische Größe nicht überschreitet, weil sonst zumindest teilweise unlösliche Produkte entstehen. Es wurden Polymere mit $160.000 < M_w < 210.000$ und $3.4 < M_w/M_n < 3.7$ mit einer Ionenaustauschkapazität von IEC = 1,77 bis 2,75 erhalten. Die Molekulargewichtsverteilungen waren relativ breit, was auf die Wirkung des verzweigenden Monomers zurückzuführen ist.

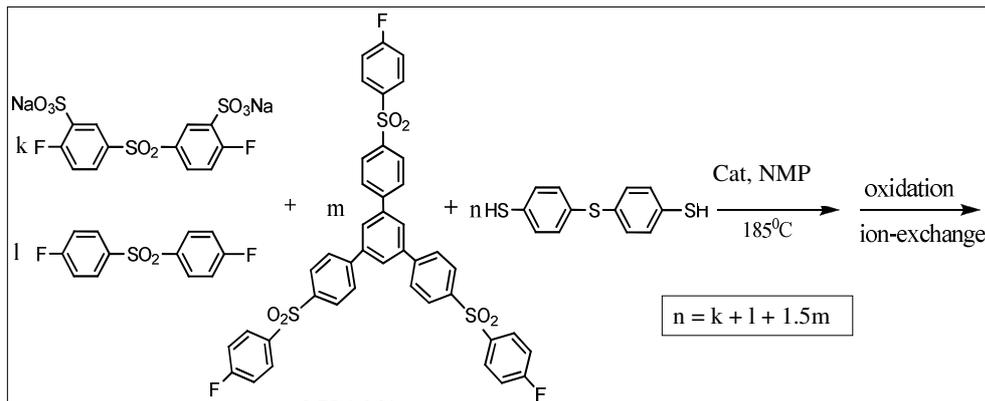


Abbildung 5.3

Tabelle 5.3

Polymer	k	l	m	IEC (meq/g)	Mn	Mw	Mw / Mn
GT 76	1	0.8	0.014	1.77	43.400	160.000	3.68
GT 84	1	0.6	0.012	1.92	47.300	170.530	3.61
GT 95	1	0	0.0075	2.75	48.260	163.500	3.39
GT 103	1	0.4	0.007	2.28	56.560	209.080	3.70

Die günstigen Erfahrungen mit unsymmetrischen und trifunktionellen Monomeren haben dazu geführt, dass beide Methoden kombiniert wurden, indem sowohl trifunktionelle als auch unsymmetrische Monomere bei der Copolymerisation eingesetzt wurden (s. Abbildung 5.4 und Tabelle 5.4).

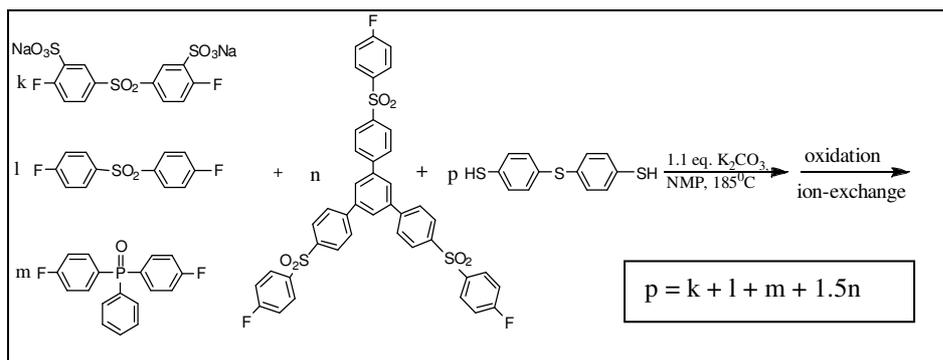


Abbildung 5.4

Tabelle 5.4

Polymer	k	l	m	n	IEC (meq/g)	Mn	Mw	Mw / Mn
GT 80	3	1	1	0.04	1.82	40258	149108	3.70
GT 81	4	1	1	0.06	2.01	41122	144331	3.51

Die in den Tabellen aufgelisteten Homo- und Copolymere auf s-PSU-Basis nehmen in Gegenwart von Luftfeuchte Wasser auf. Die Monomerstruktur bzw. –zusammensetzung spielt dabei eine gewisse Rolle, jedoch wird das Quellverhalten im wesentlichen von der Konzentration der Sulfonsäuregruppen (ausgedrückt als „ion exchange capacity“ IEC in Milliäquivalent ionischer Gruppen pro Gesamtgewicht in meq/g) dominiert. In der Abbildung 5.5 sind typische Quellverhalten einiger ausgewählter Materialien gezeigt.

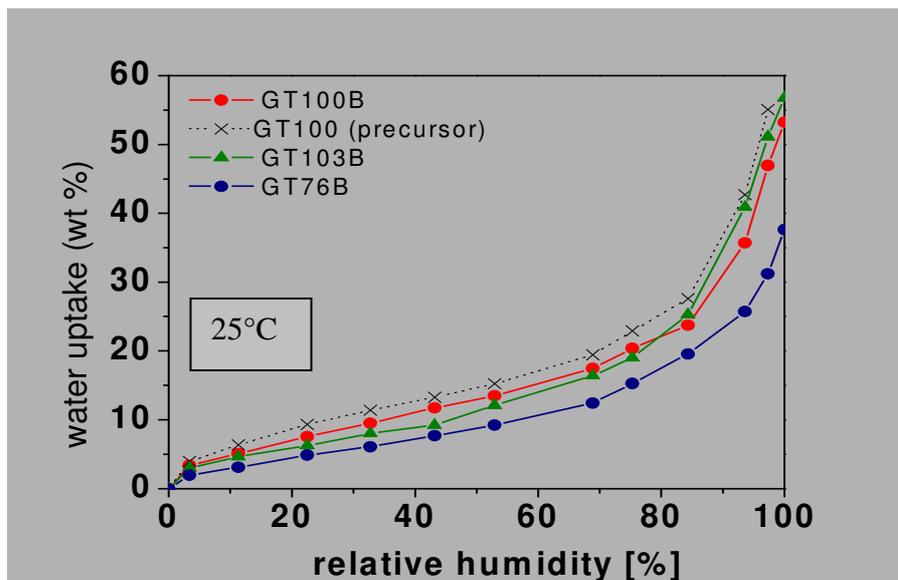


Abbildung 5.5

Die Wasseraufnahme nimmt bei hohen Luftfeuchten stark zu und entspricht weitgehend dem Verhalten von Nafion[®]. Interessant ist der Vergleich zwischen dem Quellverhalten der Probe GT 100B und seinem Precursor Polysulfidsulfon. Offensichtlich reduziert die polymeranaloge Oxidation der Sulfid- zu den Sulfonbrücken das Quellverhalten deutlich.

Das Quellverhalten und die mechanischen und elektrochemischen Eigenschaften der in diesem Projekt hergestellten Homo- und Copolymere wurden in der Regel an Filmen untersucht, die aus organischen Lösungsmitteln wie DMF, DMSO, NMP oder Mischungen derselben erhalten wurden. Die Filme wurden vor der Messung im Vakuumtrockenschrank bei 150°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. In Abbildung 2 ist beispielhaft die klare und farblose Membran aus GT 100 nach erschöpfendem Quellen in Wasser bei Raumtemperatur gezeigt. Diese Membran wurde aus DMF gegossen *.

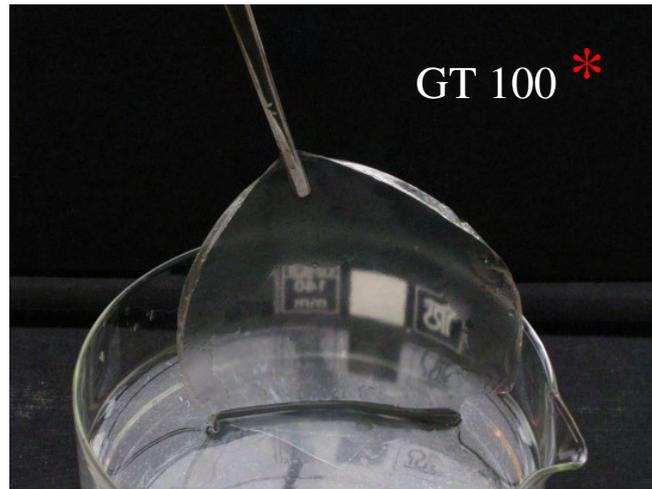


Abbildung 5.6

Die mechanische Festigkeit der Membranen wurde in einer Zug-Dehnungsapparatur untersucht, die mit einer selbst gebauten Klimakammer umgeben war. In dieser Kammer konnte die relative Luftfeuchte (RH) von 30 – 100% variiert und bei Raumtemperatur konstant gehalten werden.

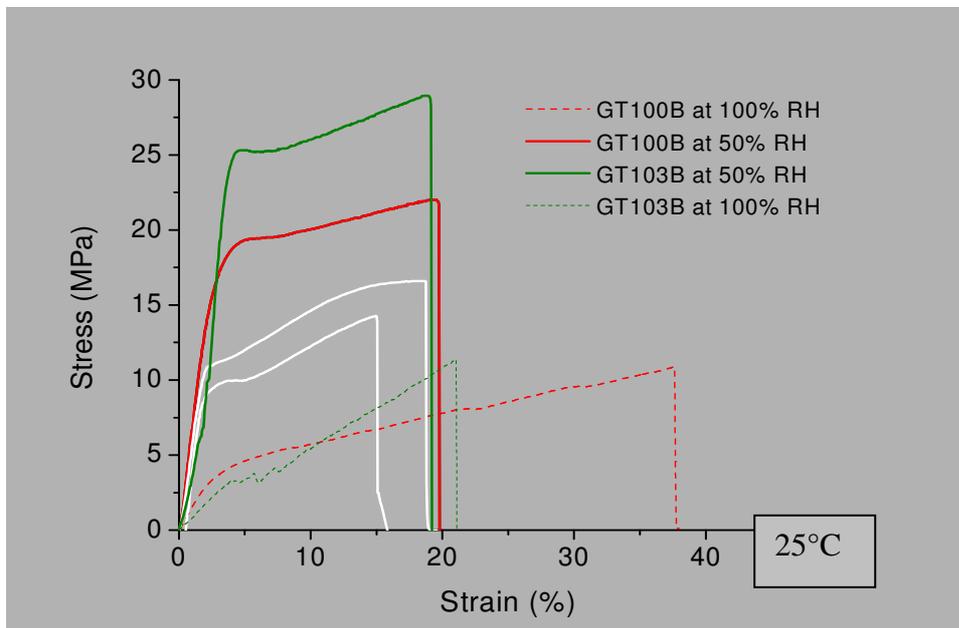


Abbildung 5.7

In der Abbildung 5.7 werden die Zug-Dehnungskurven von zwei repräsentativen Copolymerproben (GT 100B und GT 103B) mit denen von Nafion® (weiße Kurven) bei 50 und 100% RH verglichen. Offensichtlich übertreffen beide s-PSU-Copolymerproben die Festigkeiten von Nafion bei 50 % RH deutlich. Bei 100% RH weist Nafion zwar einen höheren E-Modul auf, reißt aber aufgrund seiner geringeren plastischen Verformung bereits bei 15% Dehnung, während die s-PSU-Copolymere 21 bzw. 38% Dehnung aushalten.

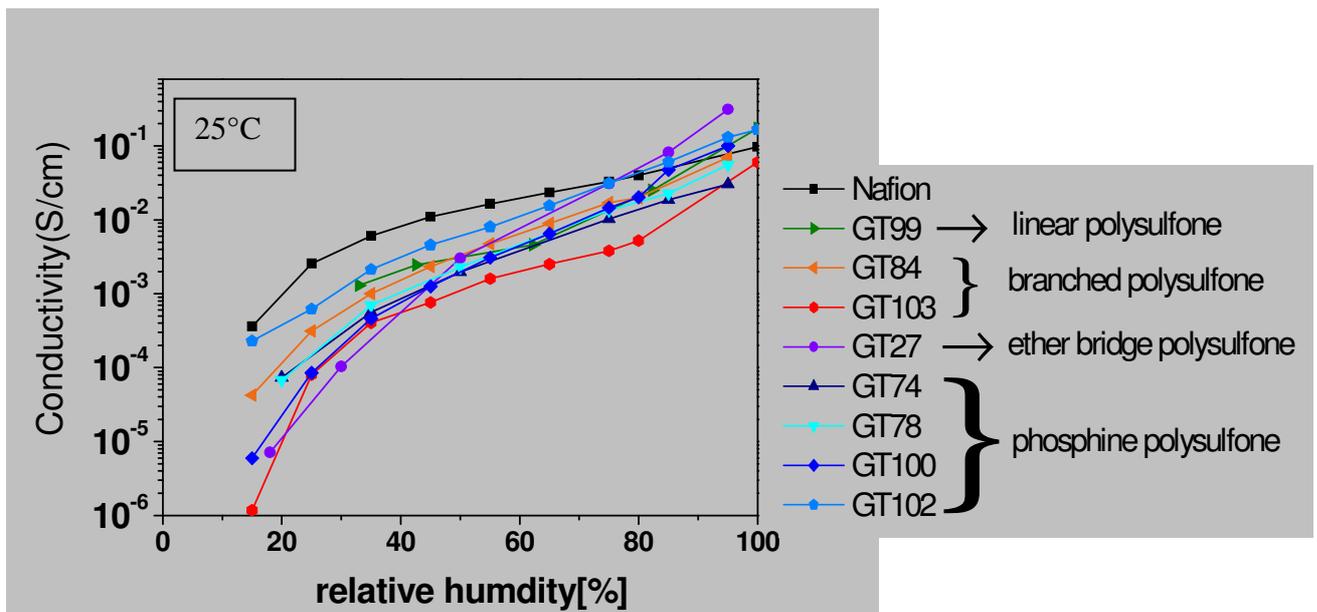


Abbildung 5.8

Die Protonenleitfähigkeit wurde mittels Impedanzspektroskopie an Filmproben bestimmt und mittels PFG-NMR vom Projektpartner MPI-FKF verifiziert. Die Geräte am MPI-P erlauben Leitfähigkeitsbestimmungen unter inerten Bedingungen und bei definierten Luftfeuchten in einem weiten Temperaturbereich. Die Details der Instrumentierung sind in einer Publikation zusammengefasst ²⁶.

In Abbildung 5.8 werden die Leitfähigkeiten verschiedener s-PSU-Polymere mit der von Nafion® bei Raumtemperatur und variabler Luftfeuchte verglichen. Da im Laufe unserer Untersuchungen immer wieder z.T. widersprüchliche Literaturdaten auftauchten, verwenden wir als Referenz die Leitfähigkeitsdaten von Nafion®, die von uns unter den gleichen Messbedingungen erhalten wurden wie die Messdaten der s-PSU-Polymere.

²⁶ A.Kaltbeitzel, S.Schauff, H.Steiningger, B.Bingöl, G.Brunklaus, W.H.Meyer, H.W.Spiess, Solid State Ionics **2007**, 178 (7-10), 469-474;

Aus Abbildung 5.8 wird ersichtlich, dass die Leitfähigkeiten der neu hergestellten Materialien bei hoher Befeuchtung teilweise die Werte von Nafion[®] übertreffen, dass aber mit abnehmender Befeuchtung die Daten der s-PSU-Copolymere zunehmend schlechter ausfallen als die von Nafion[®]. Bei hoher Befeuchtung liegen die Leitfähigkeiten der besten s-PSU-Copolymere über einen relativ weiten Temperaturbereich etwas über den Werten von Nafion[®]. Bei einem konstanten Wasserdampfdruck von 1 bar nehmen die Leitfähigkeiten im Temperaturbereich über 100°C aber mit zunehmender Temperatur wieder ab. Dies hängt unmittelbar damit zusammen, dass die relative Feuchte bei konstantem Wasserdampfdruck und zunehmender Temperatur abnimmt. Allerdings nehmen die Leitfähigkeiten der s-PSU-Polymere stärker ab als die von Nafion[®] (s. Abbildung 5.9). Der dominierende Einfluss der Befeuchtung wird noch deutlicher, wenn die in Abbildung 5.9 erhaltenen Daten als Funktion der tatsächlichen relativen Feuchte im Temperaturbereich 100 bis 180°C geplottet werden. Dies ist in Abbildung 5.10 gezeigt.

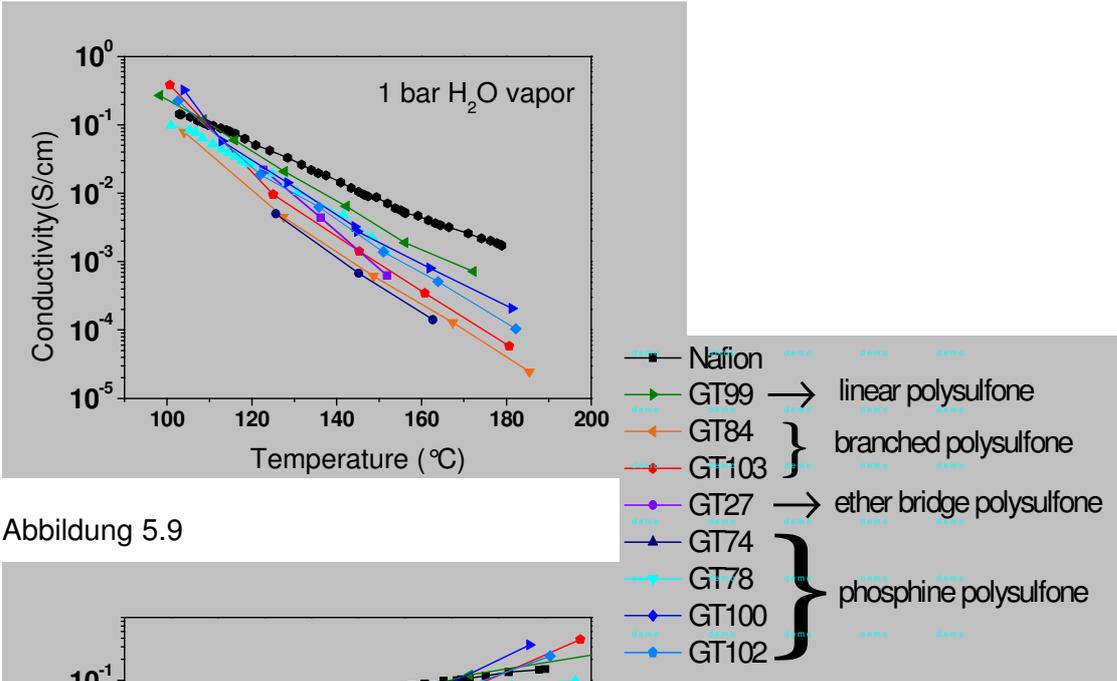


Abbildung 5.9

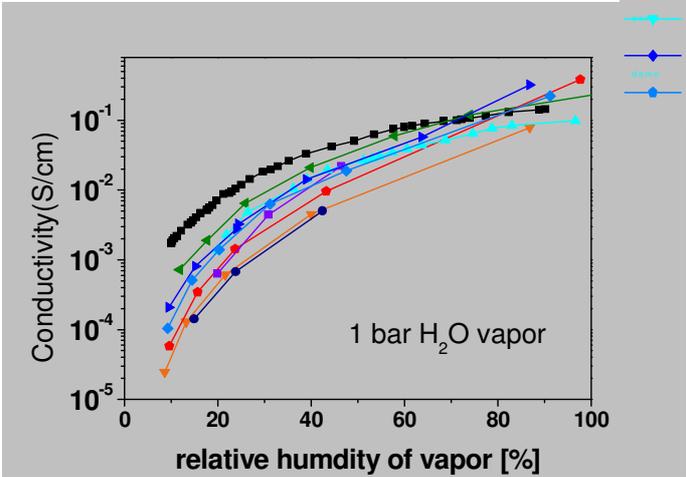


Abbildung 5.10

Vergleicht man die Daten in den Abbildung 5.8 und Abbildung 5.10, so fällt die Parallelität des Leitfähigkeitsverhaltens der s-PSU-Polymere im Vergleich zu Nafion[®] auf, obwohl die Daten in völlig unterschiedlichen Temperaturbereichen erhoben werden: Bei geringer Befeuchtung weisen die s-PSU-Polymere geringere Leitfähigkeiten als Nafion auf. Die Unterschiede zwischen den s-PSU-Polymeren in Abbildung 5.8 im Vergleich zu Abbildung 5.10 sind hingegen weniger ausgeprägt, wenn auch im Einzelfall im Vergleich der unterschiedlichen Polymerstrukturen durchaus interessant.

Insgesamt zeigen die s-PSU-Homo- und Copolymere also durchaus Leitfähigkeiten, die mit denen von bekannten Referenzmaterialien vergleichbar sind. Unter bestimmten Bedingungen (hohe Feuchte, hohe Temperatur) übertreffen die s-PSU-Polymere die Referenzmaterialien sogar. Als deutliches Handicap erweist sich aber, dass die s-PSU-Polymere bei geringer Befeuchtung schlechtere Leitfähigkeiten als die Referenzmaterialien aufweisen. Messungen belegen, dass diese Unterschiede direkt mit der stärkeren Abhängigkeit der Wasseraufnahme bzw. des Quellgrades von der relativen Feuchte bei den s-PSU-Polymeren zusammenhängen. Da es sich bei den s-PSU-Polymeren um statistische Copolymere handelt, die überwiegend in homogener Phase vorliegen, kann vermutet werden, dass gerade die relativ gleichmäßige Verteilung der Sulfonsäuregruppen im Polymer für eine wesentlich deutlichere Druckabhängigkeit der Wasseraufnahme in s-PSU-Polymeren sorgt als bei phasenseparierten Systemen, in denen die Sulfonsäuren in Nanokanälen konzentriert vorliegen.

Als wesentliche Erkenntnis kann deshalb gefolgert werden, dass eine weniger druckabhängige Wasseraufnahme auch in sulfonierten Polysulfonen nur in phasenseparierten Systemen wie z. B. Blockcopolymeren realisiert werden kann.

Gleichwohl gibt es Anzeichen, dass auch einige der hier vorgestellten s-PSU-Copolymere nicht vollständig homogen vorliegen, denn in Synchrotonexperimenten wurde ein schwacher Braggreflex bei kleinen Streuvektoren gefunden (s. Bericht des MPI-FKF).

5.II.1.3 Es wurde versucht, die Herstellung von Membranen auf der Basis von s-PSU mit preiswerten Ausgangsstoffen durchzuführen.

In Kapitel 5.II.1.1 wurde bereits erwähnt, dass verschiedene Versuche unternommen wurden, preiswerte Ausgangsstoffe einzusetzen. Dies ist mit der Verwendung von

CaCO₃ bzw. K₂CO₃ anstelle von CaF₂ bzw. CsF als „Katalysator“ gelungen. Hingegen sind zahlreiche Versuche, statt der relativ teuren Bisfluormonomere die kostengünstigeren Dichlormonomere zu verwenden, misslungen. Es wurden jeweils nur relativ niedermolekulare Polykondensate erhalten, die schlechte mechanische Eigenschaften aufwiesen. Diese Versuche zogen sich durch alle Variationen der Copolymerisation, die in Kapitel 5.II.1.2 beschrieben sind, werden aber dort nicht gesondert erwähnt. Von einigen Copolymeren, die sich in mehrfacher Hinsicht als aussichtsreich herauskristallisiert haben, wurden im Labor größere Mengen synthetisiert (ca. 200g), um die Projektpartner mit Proben beliefern zu können und ausführliche Untersuchungen zu ermöglichen. Das Copolymer GT 100 (s. Tabelle 2) erwies sich im Hinblick auf Quellverhalten, Festigkeit im trockenen und gequollenen Zustand, und im Hinblick auf seine Protonenleitfähigkeit als eines der besten Materialien, die im Rahmen dieses Projekts hergestellt wurden. GT 100 wurde deshalb mehrfach reproduziert (GT 100B usw.) und auch vom Projektpartner FuMaTech zu einer Membran gezogen. Eine solche Membran (mit Gewebeunterlage und Weichmacher) wurde einem Standardbrennstoffzellentest unterzogen und mit einer Referenz-PFSA-Membran (fumapem® F-930) verglichen (s. Tabelle 5.5 und Abbildung 5.11). Bei diesem Test wurde eine Standardelektrode auf Basis PFSA aufgelegt. Daher sind die Leistungswerte der GT 100 -Membran noch nicht mit denen von F-930 vergleichbar, da eine gezielte Anpassung der Elektroden an die Separatormembran noch fehlt. Gleichwohl zeigt die GT 100 - Membran insbesondere bei geringer Befeuchtung bereits recht gute Ergebnisse.

Tabelle 5.5

Polymer	Dicke µm	EW g / eq	U [mV] bei 0.2 A cm ⁻² T =65 °C	
			RH = 100%	RH = 10%
F-930	30	950	760	520
GT 100	70	430	710	580

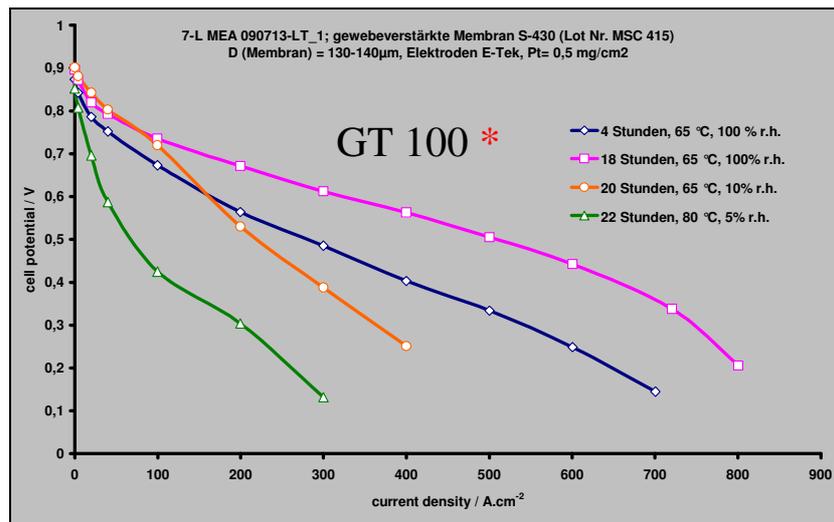


Abbildung 5.11

Dies ist umso erstaunlicher, da in Kapitel 1.2 gefunden wurde, dass die s-PSU-Copolymere bei geringer Befeuchtung schlechter abschneiden als vergleichbare PFSA-Membranen. Möglicherweise ist dieser Befund auf den Weichmacher in der von FuMaTech verarbeiteten Membran zurückzuführen. Aus Abbildung 5.11 ist jedenfalls erkennbar, dass die Membran aus GT 100 auch über mehrere Stunden bei hoher Befeuchtung recht akzeptable Strom-Spannungskennlinien liefert.

5.II.1.4 Zusammenfassung

Im Berichtszeitraum wurde im Projekt HiPEM-MPI-P ein Durchbruch im Hinblick auf in Brennstoffzellen einsetzbare s-PSU-basierte Membranmaterialien mit der Methode der Copolymerisation erzielt. Es ist gelungen, Polykondensate mit hohem Molekulargewicht herzustellen, die sich aus Lösung zu klaren, transparenten Filmen gießen lassen, die auch im trockenen Zustand für Membrananwendungen nicht zu spröde sind. Diese Filme sind wasserunlöslich, quellen mit Wasser aber stark auf, wobei sie hohe Protonenleitfähigkeiten erreichen und trotz Quellung gute mechanische Stabilität aufweisen. Bei hoher Befeuchtung sind die s-PSU-basierten Membranen in Brennstoffzellen in einem großen Temperaturbereich einsetzbar. Allerdings weisen die s-PSU-basierten Membranen im Vergleich zu Referenzmaterialien (Nafion[®]) bei niedriger Befeuchtung geringere Leitfähigkeiten auf. Die wesentlichen Ergebnisse des Projekts HiPEM-MPI-P sind in einer ausführlichen Publikation zusammengefasst ²⁷.

²⁷ G. Titvinidze, A. Kaltbeitzel, A. Manhart, W.H.Meyer, <http://dx.doi.org/10.1002/fuce.200900151>, Fuel Cells, 2010, in print.

5.II.1.5 Danksagung

Der Berichterstatter dankt allen Mitarbeitern sehr herzlich, die zum Erfolg von HiPEM-MPI-P beigetragen haben, insbesondere A. Manhart, A. Kaltbeitzel, C.Sieber und G.Titvinidze. Er bedankt sich auch für die sehr erfreuliche und intensive Zusammenarbeit bei seinen HiPEM-Partnern, und dem BMBF für die Förderung.

5.II.1.6 Publikationen

G. Titvinidze, A. Kaltbeitzel, A.Manhart, W.H.Meyer,
<http://dx.doi.org/10.1002/fuce.200900151>, Fuel Cells, **2010**, in print.