

**Membranen aus $[(A)_n (B)_m]_x$ –Multiblockcopolymeren
für den Einsatz in der
Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC)**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden

von

Diplomchemikerin Antje Taeger

geboren am 28.04.1963 in Jena

Gutachter: Prof. Dr. B. Voit (Dresden)
Prof. Dr. St. Spange (Chemnitz)
Prof. Dr. H.-J. Adler (Dresden)

Tag der Verteidigung: 7.11.2005

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 2001 bis September 2004 am Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. unter der Leitung von Frau Prof. Dr. Brigitte Voit durchgeführt.

Frühere Promotionsverfahren haben nicht stattgefunden.

Ich erkenne die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden vom 20. März 2000 in vollem Umfang an.

Dresden, 20. April 2005

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Frau Prof. Dr. Brigitte Voit, die mich freundlich in den Kreis ihrer Doktoranden aufgenommen hat. Sie hat die Durchführung der Arbeit mit fachlichen Diskussionen und Fragen und stets mit großem Interesse begleitet. Ihre Ausstrahlung als begeisterte Wissenschaftlerin und nahbarer, herzlicher Mensch ist für mich ein bleibendes Erlebnis.

Ich danke Herrn Dr. Lehmann als Leiter der Abteilung Schmelzmodifizierung für die sehr interessante Themenstellung, die guten Arbeitsbedingungen und das stete Interesse an den erzielten „Kampferfolgen“.

Zu besonders herzlichem Dank bin ich der Arbeitsgruppe „Membranen“ verpflichtet, die mich bei der Bearbeitung der Thematik phantastisch unterstützt hat.

Als Leiter der AG „Membranen“ widmete Herr Dr. J. Meier-Haack der Arbeit große Aufmerksamkeit, stand jederzeit für fachliche Diskussionen zur Verfügung, gab Hinweise, koordinierte die Zusammenarbeit in unserem Team und unterzog die Dissertationsschrift einer ersten kritischen Durchsicht.

Ich danke meinen Membrankollegen Claus, Denise, Wolfgang und Konny und darüber hinaus vielen anderen Mitarbeitern der Abteilung Schmelzmodifizierung für gute fachliche, nichtfachliche und häufig auch humorvolle Gespräche. Die Hilfsbereitschaft und die nette Arbeitsatmosphäre hat die Freude an der Arbeit in jedem Falle noch gesteigert. Für die Ruhe und Geduld bei der Lösung meiner zahlreichen PC-Probleme spreche ich an dieser Stelle Tino und Konny meine große Bewunderung aus. Habt vielen Dank!

Umfangreich unterstützt wurde ich von der Abteilung Analytik des IPF.

Ich danke Herrn Dr. H. Komber für zahlreiche NMR-Untersuchungen an Monomeren und Polymeren und für seine Hinweise bei der Auswertung der Spektren. Herrn Dr. D. Jehnichen danke ich für Röntgenuntersuchungen, Herrn Dr. F. Simon für XPS-Messungen und Herrn A. Janke für AFM-Untersuchungen an Membranen. Herr D. Voigt, Frau P. Treppe und Frau C. Harnisch blieben trotz einer nicht geringen Probenzahl bei der GPC-Analyse unermüdlich. Frau G. Adam hat freundlicherweise ATR-Spektren aufgenommen, die TGA-Analysen verdanke ich Frau L. Häußler und Frau K. Arnhold.

Für externe Testungen an Membranen danke ich der Gesellschaft für Kernenergieverwertung in Schiffbau und Schifffahrt Geesthacht (GKSS) sowie dem Deutschen Luft- und Raumfahrtzentrum (DLR) in Stuttgart.

Der Helmholtz-Gemeinschaft Deutscher Forschungszentren danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Allgemeiner Teil	2
2.1	Brennstoffzellen	2
2.1.1	Historischer Überblick	2
2.1.2	Funktionsweise und Ausführungsformen	3
2.1.3	Theoretische Grundlagen	6
2.2	Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC)	8
2.2.1	Zellreaktion / Katalyse	10
2.2.2	Aufbau der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle	12
2.2.3	Anforderungen an DMFC-Membranen	14
2.2.4	Stand der Membranentwicklung für die DMFC	16
3	Ausgangspunkt und Zielsetzung	21
4	Untersuchungen zur hydrolytischen Stabilität von Arylsulfonsäuren an niedermolekularen Modellverbindungen	24
5	Copolymere	35
5.1	(AB)_m-Multiblockcopolymerer und statistische Copolymerer auf der Basis aromatischer Polyamide	35
5.1.1	Synthese der Ausgangsverbindungen	36
5.1.2	Synthese und Charakterisierung der Homopolymere	37
5.1.3	Synthese und Charakterisierung von Blockcopolyamiden	48
5.1.4	Charakterisierung der Membranen	54
5.1.4.1	Morphologische Untersuchungen	55
5.1.4.2	Atomkraftmikroskopie (AFM)	59
5.1.4.3	Ionenaustauschkapazität und Wasseraufnahme	61
5.1.4.4	Methanolpermeation	63

5.1.4.5	Thermische Eigenschaften	70
5.1.4.6	Chemische Stabilität in Wasser sowie in Wasser-Methanol-Gemischen	72
5.1.4.7	Leitfähigkeitsmessungen	76
5.1.4.8	Ergebnisse der Brennstoffzellentests	77
5.1.5	Zusammenfassung Polyamide	80
5.2	(AB)_m-Multiblockcopolymerer und statistische Copolymerer auf der Basis aromatischer Polyether	81
5.2.1	Synthese und Charakterisierung der Homopolymerer	82
5.2.2	Synthese und Charakterisierung der Copolymerer	89
5.2.3	Membrancharakterisierung	101
5.2.3.1	Ionenaustauschkapazität und Quellverhalten	101
5.2.3.2	Methanolpermeation	106
5.2.3.3	X-ray-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)	108
5.2.3.4	Morphologische Untersuchungen	109
5.2.3.5	Leitfähigkeitsmessungen	112
5.2.3.6	Ergebnisse der Brennstoffzellentests	113
5.2.4	Zusammenfassung Polyethersulfone	115
6	Zusammenfassung	117
7	Experimenteller Teil	120
7.1	Messgeräte	120
7.2	Chemikalien	123
7.3	Monomersynthesen	124
7.4	Polymersynthesen	127
7.4.1	Polyamide	127
7.4.2	Polyether	129
7.5	Membranherstellung	132
7.6	Membrancharakterisierung	133
8	Literaturverzeichnis	134

1 Einleitung

Die Entwicklung neuer Energietechnologien zur schadstoffarmen und energieeffizienten Erzeugung von Strom und Wärme muss vor allem aus 2 Gründen forciert werden.

So werden *erstens* die fossilen Energieträger, wie Kohle, Erdöl und Gas, die gegenwärtig über 90 % des weltweiten Energiebedarfes decken, nur noch begrenzte Zeit zur Verfügung stehen. Soll die Gewinnung weiterhin mit vertretbarem Aufwand betrieben werden, sprechen die Prognosen bei Erdöl, Erdgas und Kohle von etwa 30, 50 bzw. 250 Jahren bis es zum Erliegen der Ressourcen kommt.¹ Dabei ist die Verknappung nicht das alleinige Problem.

Angesichts der globalen Erwärmung stellt sich generell die Frage, ob der Weiterverbrauch fossiler Brennstoffe auf längere Zeit noch zu verantworten ist. Insbesondere ist mit der Kohleverbrennung eine große Schadstoffbelastung (Schwefel, Ruß) der Umwelt verbunden, die sich lediglich durch aufwendige Filtertechniken reduzieren lässt.

Neben der Endlichkeit fossiler Energiequellen ist es *zweitens* die Zunahme der Bevölkerungszahlen und die zu erwartende Erhöhung des Lebensstandards in den ärmeren Ländern, die einen immer größeren Energieverbrauch bedingen und zu möglichst kurzfristigen neuen Technologien drängen.

Die Kernkraft gilt noch immer als Schlüssel zum „Schlaraffenland“ der Energie. Die großen Katastrophen von Tschernobyl 1985 und Tokaimura 1999 erschweren jedoch die Vorstellung, dass eine risikofreie zivile Nutzung generell möglich ist. So wird über den Einsatz von Atomenergie vor allem gesellschaftspolitisch entschieden. Dem Einstieg entgegen wirken zusätzlich das noch nicht hinreichend gelöste Problem der Endlagerung der Spaltungsabfälle und die Angst vor dem Missbrauch der Kernenergie im Kriegsfall. Zur Zeit werden in Deutschland etwa 30% und weltweit ca. 5% der Energieversorgung durch Kernkraft abgedeckt.

Vor allem in den zurückliegenden vier Jahrzehnten wurden beachtenswerte Projekte einer alternativen Energiegewinnung umgesetzt. Regenerative Energien wie Sonne, Wasser und Wind können aber nur bei entsprechenden territorialen Voraussetzungen genutzt werden und nur einen Teil des Energiebedarfes decken. Im Jahr 2003 wurden in Deutschland 8% des Stromverbrauches aus erneuerbaren Energien gedeckt, das entspricht immerhin einer Reduzierung der Kohlendioxidemission um 53 Mill. Tonnen. Auch die Geothermie gilt als wichtiger Baustein auf dem Weg zu einer umweltfreundlichen Energiegewinnung.

Entsprechend der Entwicklungen in den letzten Jahrzehnten ist zu erwarten, dass auch der kommerzielle Durchbruch der Brennstoffzellentechnik entscheidend zu den fundamentalen Umwälzungen des Energiemarktes beitragen wird. Brennstoffzellen ermöglichen eine

hocheffiziente elektrochemische Stromgewinnung ohne Umweg über die Wärmeerzeugung. Aufgrund ihres hohen Wirkungsgrades und der Schadstoffarmut sind Brennstoffzellen vor allem für mobile Anwendungen von immensem Interesse. Aber auch die Entwicklungsarbeit für stationäre Nutzungen der Brennstoffzelle, sowohl in der Kraftwerkstechnik als auch bei der dezentralen Energieversorgung von Haushalten, ist stark forciert worden.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Brennstoffzellen

2.1.1 Historischer Überblick

"Wasserstoff und Sauerstoff werden für sich oder zusammen zu einer unerschöpflichen Quelle von Wärme und Licht werden, von einer Intensität, die Kohle überhaupt nicht haben könnte; das Wasser ist die Kohle der Zukunft."

Jules Verne in seinem Zukunftsroman "Die geheimnisvolle Insel" 1874

Knapp 100 Jahre bevor J. Verne diese Vision formulierte, stellte im Jahre 1780 der italienische Arzt Luigi Galvani (1737-1798) erstmals die Theorie auf, dass chemische Energie direkt in elektrische Energie umgewandelt werden kann. Den Grundstein für die Brennstoffzellentechnologie legte jedoch der britische Naturforscher Sir William Grove (1811-1896) im Jahre 1839. Er erhitzte Wasserdampf mit einem Platindraht, wodurch er eine thermische Dissoziation des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff erreichte. Grove konnte anschließend beweisen, dass diese Reaktion umkehrbar ist und sich dabei die chemische Energie direkt in elektrische Energie umwandeln lässt.^{2,3}

Mit der Entdeckung des elektrodynamischen Prinzips durch Werner von Siemens (1816-1892) im Jahre 1866 verlor die Fortführung der Brennstoffzellenidee an Bedeutung.⁴

Erst in den 50er Jahren wurde sie erneut aufgegriffen. Im Mittelpunkt stand die Entwicklung neuer Antriebstechnologien für die Militärtechnik sowie die Luft- und Raumfahrtindustrie. Technologische Erfolge wie die Landung der ersten Menschen auf dem Mond (Apollo-Programm) sowie zahlreiche „Space Shuttle“-Missionen der NASA wären ohne Bordstromversorgung mit Brennstoffzellen nicht möglich gewesen.⁵

Die Energiekrisen der 70er und 80er Jahren sowie das wachsende Umweltbewusstsein haben die Entwicklung und Erprobung der Brennstoffzelle in allen Anwendungsbereichen (mobil, portabel, stationär) in den letzten Jahrzehnten stark vorangetrieben. Auch

gegenwärtig dokumentiert die stark forcierte Forschungsarbeit den nach wie vor hohen Stellenwert der Brennstoffzellentechnologie auf dem Weg zur Lösung des Energieproblems. Die Überführung kostengünstiger mit Brennstoffzellen betriebener Autos bis zum Jahre 2020 als Ziel der "International Partnership for the Hydrogen Economy" (IPHE) soll dafür stellvertretend genannt werden.

2.1.2 Funktionsweise und Ausführungsformen

Prinzipiell bestehen Brennstoffzellen aus zwei Elektroden, wobei an der Anode der Brennstoff, an der Kathode Sauerstoff oder Luft als Oxidans zugeführt werden. Da die Reaktanden räumlich durch einen Elektrolyten getrennt werden, der lediglich von Ionen passiert werden kann (je nach Brennstoffzellenreaktion Protonen, Hydroxidionen, Carbonationen oder Sauerstoffionen) nicht aber von Elektronen, erfolgt der bei der Oxidation ablaufende Elektronenaustausch zwangsläufig über einen äußeren Stromkreis.

Abbildung 2.1. zeigt schematisch den Aufbau einer mit Wasserstoff betriebenen Brennstoffzelle. In diesem Falle besteht die Zellreaktion in der Oxidation von Wasserstoff zu Wasser.

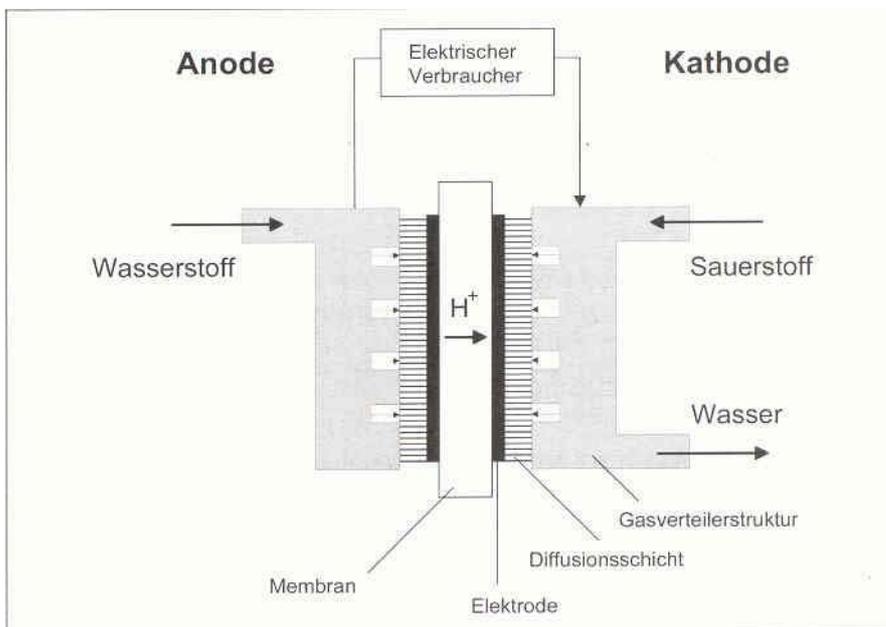


Abb. 2.1: Schematischer Aufbau einer H₂-betriebenen Brennstoffzelle

Die Zellreaktion führt zur direkten Umwandlung von chemischer in elektrische Energie (Abbildung 2.2). Da der Umweg über die Wärme entfällt, unterliegen Brennstoffzellen nicht dem Carnot-Wirkungsgrad. Dadurch können sehr gute Leistungen ohne Zwang zu

hohen Temperaturen erreicht werden, was bei der Stromerzeugung durch Kopplung von Wärmekraftmaschinen und Generatoren nicht möglich ist. In diesem Falle werden nur bei hohen Temperaturen gute Wirkungsgrade erzielt. Erst bei Temperaturen deutlich über 1000°C ist der Carnot-Prozess der Brennstoffzellenreaktion hinsichtlich des idealen Wirkungsgrades überlegen, Abbildung 2.3.

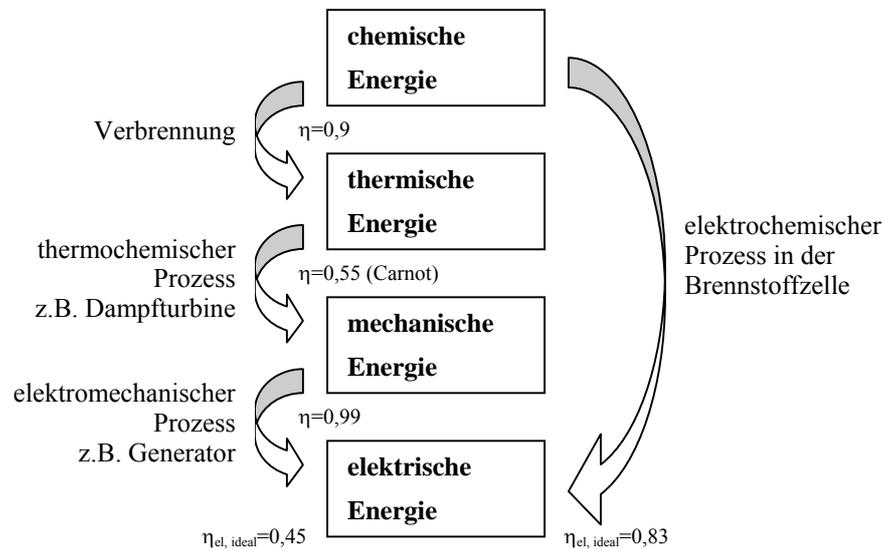


Abb. 2.2: Energieumwandlung bei der Stromerzeugung durch Kopplung von Wärmekraftmaschine und Generator sowie in der Brennstoffzelle

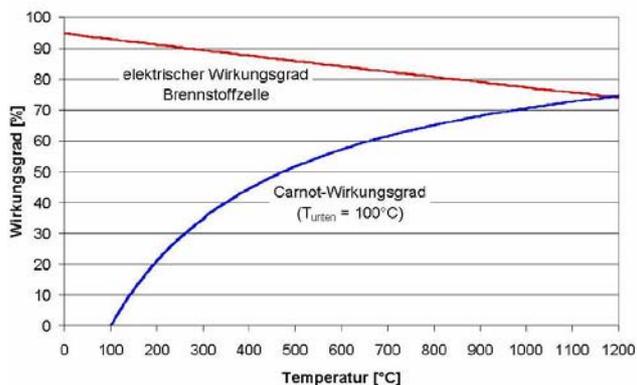


Abb. 2.3: Vergleich des Carnot-Wirkungsgrades mit dem idealen Brennstoffzellenwirkungsgrad in Abhängigkeit von der Temperatur

Von herkömmlichen galvanischen Elementen unterscheiden sich Brennstoffzellen im wesentlichen dadurch, dass die Reaktanten nicht Bestandteil der Zelle sind. Diese werden kontinuierlich von außen zugeführt. Damit ist eine dauerhafte Stromerzeugung möglich und es können wesentlich größere Leistungsbereiche erschlossen werden. Die für Batterien typische Selbstentladung gibt es in der Brennstoffzellentechnik nicht.

Die verschiedenen Ausführungsformen von Brennstoffzellen werden üblicherweise nach der Art des Elektrolyten klassifiziert, s. Tabelle 2.1.

Tab. 2.1: Ausführungsformen von Brennstoffzellen

Typ	Brennstoff	Betriebs-temp. (°C)	Elektrolyt	Elektrischer Wirkungs-grad	Bevorzugte Anwendung
Polymerelektrolytmembran Brennstoffzelle PEMFC	H ₂	80	Protonenleitende Polymermembran	50 - 68	stationär, mobil (Automobile)
Direkt-Methanol-Brennstoffzelle DMFC	MeOH	80-130	Protonenleitende Polymermembran	50 – 70	mobil, stationär
Festelektrolyt-Brennstoffzelle SPFC	H ₂ aus Reformer (MeOH, CH ₄)	80-90	Polymermembran	50 - 70	mobil
Alkalische Brennstoffzelle AFC	H ₂	80-90	KOH	60 - 70	mobil
Phosphorsäure-Brennstoffzelle PAFC	H ₂ aus Reformer (CH ₄)	200	H ₃ PO ₄	55	stationär, z.B. Kraftwerke
Karbonat-schmelzen Brennstoffzelle MCFC	H ₂ , CH ₄	650	K ₂ CO ₃ / Li ₂ CO ₃	65	stationär, z.B. Kraftwerke
Oxidkeramische Brennstoffzelle SOFC	H ₂ , CH ₄	850-1000	ZrO ₂	60 - 65	stationär

Entsprechend der Betriebstemperatur wird ferner zwischen Niedrigtemperatur- (< 200°C), Mitteltemperatur- (200-600°C) und Hochtemperatur-Brennstoffzellen (> 600°C) unterschieden.⁶

Die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle gehört zu den Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen (PEMFC). Hohe Leistungsdichten bei niedrigen Betriebstemperaturen sind typisch für PEMFC's.

PEMFC's von General Electric mit sulfoniertem Polystyrol als protonenleitende Membran wurden ab 1963 für 7 Raumflüge des Geminiprogrammes (1962-1966) als klassische Bordstromversorgung eingesetzt.⁷

Weit über diese Spezialanwendung hinaus, sind PEMFC's als Alternative zu Verbrennungsmotoren von herausragendem Interesse, mit der eine Umweltentlastung im Verkehrsbereich und eine Unabhängigkeit von fossilen Brennstoffen erreicht werden soll. Demonstrationsfahrzeuge, wie die wasserstoffgetriebenen PEMFC-Fahrzeuge Ford P 2000 und Daimler Chrysler NeCar4 sowie Brennstoffzellenbusse (CTA) zeigen die generelle Machbarkeit von derartigen Antrieben. Darüber hinaus werden PEMFC's bereits für die dezentrale Energieversorgung in kleinen bis mittleren Leistungsbereichen genutzt.

2.1.3 Theoretische Grundlagen

In der Brennstoffzelle wird die chemische Energie eines Brennstoffes und eines Oxidationsmittels direkt in elektrische Energie umgewandelt.

Unter Standardbedingungen ($T_0 = 298,15 \text{ K}$, $p_0 = 1,013 \text{ bar}$) errechnet sich die theoretisch maximal erreichbare Spannung U_{th} der Brennstoffzelle (enthalpische Zellspannung) aus der Reaktionsenthalpie ΔH_0^0 der Zellreaktion (Heizwert) dividiert durch die Anzahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen n und die Faraday-Konstante $F = 96500 \text{ As mol}^{-1}$ entsprechend Gleichung 2.1.

$$U_{th} = -\frac{\Delta H_0^0}{n \cdot F} \quad (\text{Gl. 2.1})$$

Die elektrische Arbeit, die maximal von der Brennstoffzelle abgegeben wird, entspricht der freien Reaktionsenthalpie der Gesamtreaktion ΔG_0^0 , vorausgesetzt Reaktanden und Reaktionsprodukte werden bei gleicher Temperatur und gleichem Druck zu- bzw. abgeführt.

Aus ΔG_0^0 lässt sich die reversible Zellspannung im Standardzustand U_{rev}^0 nach Gleichung 2.2 errechnen.

$$U_{rev}^0 = -\frac{\Delta G_0^0}{n \cdot F} \quad (\text{Gl. 2.2})$$

Die reversible Zellspannung bei der Methanoloxidation beträgt 1,215 V und liegt damit sehr nahe am Wert der Wasserstoffoxidation von 1,23 V.

Der ideale Wirkungsgrad folgt schließlich aus der freien Reaktionsenthalpie bezogen auf die Reaktionsenthalpie, Gleichung 2.3.

$$\eta_{\max} = \frac{\Delta G_0^0}{\Delta H_0^0} = -\frac{U_{rev}^0 \cdot n \cdot F}{\Delta H_0^0} \quad (\text{Gl. 2.3})$$

Mit $\Delta G_0^0 = \Delta H_0^0 - T \Delta S_0^0$ gilt ferner:

$$\eta_{\max} = \frac{\Delta G_0^0}{\Delta H_0^0} = 1 - \frac{T \Delta S}{\Delta H_0^0} \quad (\text{Gl. 2.4})$$

Aus den Gleichungen 2.3 und 2.4 folgt, dass die Zellspannung unter elektrischer Last möglichst hoch, die Temperatur dagegen möglichst niedrig sein sollte, um einen guten Wirkungsgrad zu erreichen.

Abbildung 2.4 zeigt den für Brennstoffzellen typischen Verlauf einer Strom-Spannungskennlinie.

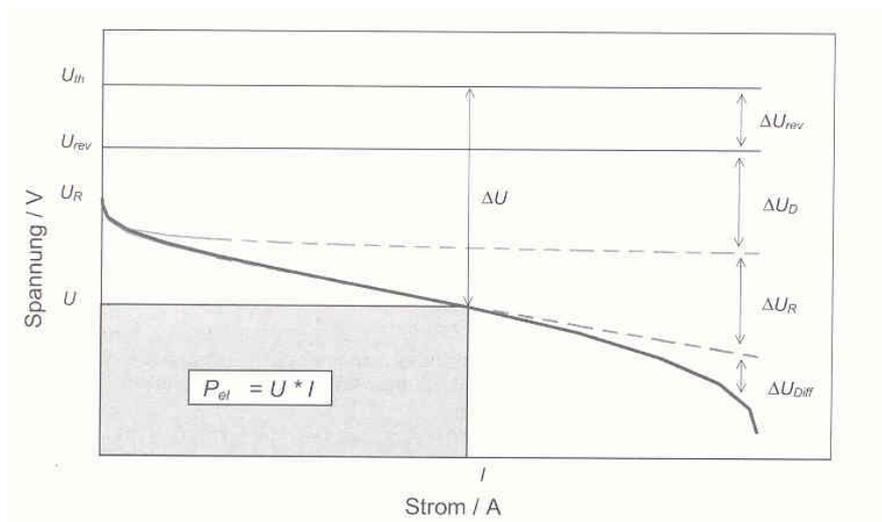


Abb. 2.4: Typischer Verlauf der Strom-Spannungskennlinie einer Brennstoffzelle

Aufgrund der nicht ideal verlaufenden Prozesse in der Brennstoffzelle bereits im stromlosen Zustand ergeben sich Spannungsverluste, weshalb U_{th} bzw. U_{rev}^0 nicht erreicht werden.

Bei Stromfluss treten Spannungsverluste einerseits bei Durchtritt der Elektronen durch die Phasengrenzfläche zwischen Elektrolyt und Elektrode auf (ΔU_D Durchtrittsüberspannung). Mit steigender Stromstärke wird der Verlauf der Kennlinie dann zunehmend durch ohmsche Verluste ΔU_R bestimmt, bedingt durch Widerstandsüberspannungen an der Membran-Elektroden-Einheit (MEA). Das Abknicken der Kennlinie bei hohen Strömen tritt auf, wenn die Zellreaktion schneller abläuft, als Edukte nachgeliefert werden (Spannungsverlust ΔU_{Diff} durch Transporthemmungen).

Somit addieren sich die Spannungsverluste ΔU entsprechend Gleichung 2.5.

$$\Delta U = \Delta U_{rev} + \Delta U_D + \Delta U_R + \Delta U_{Diff} \quad (\text{Gl. 2.5})$$

Leistungsverluste durch Wärmeentwicklung ΔQ nehmen entsprechend Gleichung 2.6 mit Erhöhung von Stromstärke und Widerstand zu.

$$\Delta Q = I^2 R \quad (\text{Gl. 2.6})$$

Letztendlich werden Brennstoffzellen nach ihrem Systemwirkungsgrad beurteilt, der das Verhältnis von der real ausgekoppelten Nutzenergie zur eingesetzten Energie beschreibt.

2.2 Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC)

Auf der Suche nach geeigneten Brennstoffen für Brennstoffzellen ist neben Wasserstoff u.a. die elektrochemische Oxidierbarkeit wasserlöslicher kleiner Moleküle, wie Formaldehyd, Ameisensäure, Methanol und Ethanol grundlegend untersucht worden.⁸

Formaldehyd und Ameisensäure sind im Vergleich zu Methanol reaktiver, Methanol und Ethanol liefern aber den höheren Energiegehalt. Da bei Ethanol als Brennstoff die C-C-Bindung gespalten werden muss, hat es eine geringere Aktivität als Methanol, so dass die Verwendung von Methanol hinsichtlich Reaktivität und Energiedichte einen Kompromiss darstellt.

Tabelle 2.2 zeigt die Energiedichte von Methanol im Vergleich mit anderen Energieträgern. Die Energiedichte von Methanol liegt deutlich über der von Wasserstoff. Neben diesem Fakt ist Methanol als flüssiger Brennstoff vergleichsweise einfach handhabbar (Umrüsten von Tankstellen mit vertretbarem Aufwand) und lässt sich mit geringer Emission gut verstromen. Aus diesem Grunde wird in Methanol eine interessante Alternative zu Benzin gesehen.

Bedenken gegenüber Methanol als Brennstoff bestehen einerseits aufgrund seiner Giftigkeit, zumal Methanol gut über die Haut resorbiert wird. Andererseits entsteht beim Betrieb der DMFC neben Wasser auch CO₂, das bekanntlich ein Klimagift ist (im Vergleich zur Benzinverbrennung aber deutlich geringere Emission). Deshalb sollte der Brennstoff Methanol möglichst aus Biomasse gewonnen und damit CO₂-Recycling erreicht werden. Der Wirkungsgrad der Methanolgewinnung aus Biomasse liegt bei etwa 60%. Aus Erdgas ist die Gewinnung von Methanol mit einer Ausbeute von 65 - 70% möglich.

Tab. 2.2: Energiedichten verschiedener Energieträger⁹

Brennstoff	Volumetrische Energiedichte kWh/l	Gravimetrische Energiedichte KWh/kg
Benzin (fl.)	9,43	13,33
Methanol (fl.)	5,05	6,37
Wasserstoff (g, 300 bar)	0,88	0,66
Wasserstoff (fl. bei - 273°C)	2,78	40,00
Wasserstoff (MgH ₂)	4,42	3,06
Methan (g, 50 bar)	11,06	15,42
Blei-Batterie	0,06	0,03

Die direkte elektrochemische Oxidation von Methanol wurde erstmals 1922 von E. Müller untersucht.¹⁰ Im Jahre 1951 versuchten Kordesch und Marko diese Erkenntnisse für die Entwicklung einer mit Methanol betriebenen Brennstoffzelle zu nutzen.¹¹

Die industrielle Forschung insbesondere durch Shell¹², ESSO¹³, die BBC¹⁴ oder BOSCH¹⁵ setzte schließlich mit Beginn der 60iger Jahre ein. Ziel war die Entwicklung einer

Stromquelle für portable Anwendungen. Es konnten zunächst keine technisch interessanten Leistungsdichten und Gesamtwirkungsgrade erreicht werden (z.T. Systemwirkungsgrade unter 15%).

Leistungslimitierende Faktoren der DMFC sind vor allem eine zu geringe Aktivität des Anodenkatalysators und die Diffusion von Methanol zur Kathode, was die Absenkung des Kathodenpotentials infolge Mischpotentialbildung nach sich zieht.

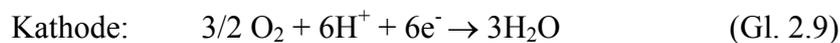
Die Entwicklung eines geeigneten Elektrolyten und die Optimierung der Katalysereaktionen^{16,17,18} sind somit zwei wesentliche Schaltstellen bei der Weiterentwicklung der DMFC.

2.2.1 Zellreaktion / Katalyse

Die direkte elektrochemische Oxidation von Methanol zu Kohlendioxid und Wasser läuft entsprechend Gleichung 2.7 ab

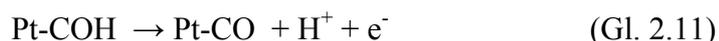
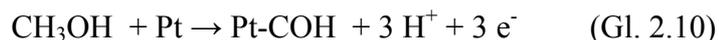


mit den folgenden Teilreaktionen an Anode und Kathode.

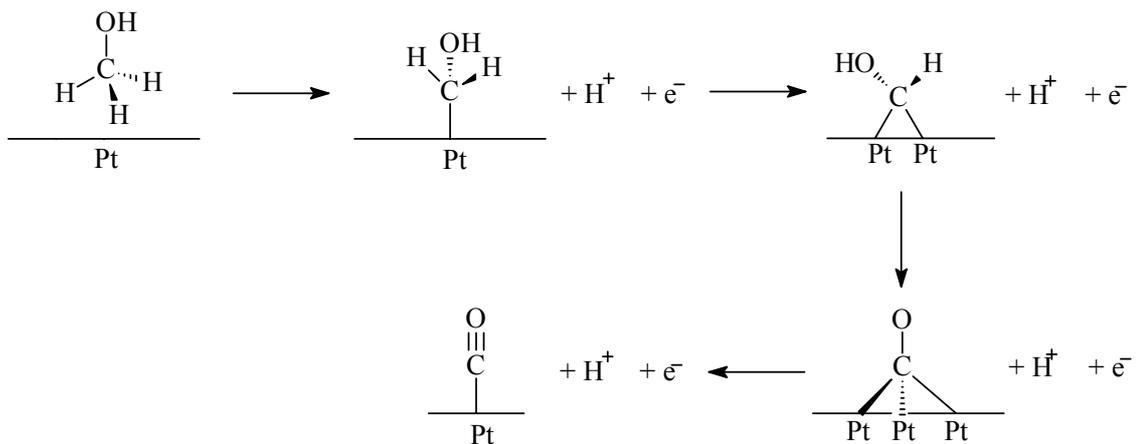


Die Zellreaktion erfordert eine entsprechende Katalyse und erfolgt in mehreren Parallel- und Folgereaktionen.¹⁹ Nachfolgend sind wichtige Schritte der Oxidation vereinfacht dargestellt.

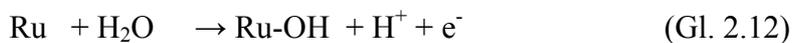
1. Adsorption von Methanol an der Anodenkatalysatoroberfläche und Abspaltung von 4 Protonen unter Bildung von Pt-CO



Mechanismus



2. Oxidation des Pt-CO mit Sauerstoff aus Wasser zu CO₂



3. Diffusion der Protonen durch den Elektrolyten von der Anode zur Kathode

4. Oxidation der Protonen mit Luftsauerstoff zu Wasser an der Kathode



Bei Verwendung von reinem Platin als Anodenkatalysator und bei Potentialen kleiner als 450 mV bleibt das sich im 1. Schritt bildende CO an der Katalysatoroberfläche gebunden. Eine weitere Chemisorption von Methanol ist dadurch nicht möglich, die Anodenreaktion kommt zum Erliegen. Durch Verwendung von binären/ternären Pt-Legierungen als Anodenkatalysator mit Promotoren wie Zinn, Wolfram, Rodium und Ruthenium ist es möglich, die Inhibierung des Anodenkatalysators zu verhindern. Das oberflächlich gebundene Kohlenmonoxid kann bei geringem Potential (für Ruthenium ist die Potentialschwelle mit weniger als 250 mV am niedrigsten, Ru-Anteil für die Methanoxidation optimal 50 Atom-%)²⁰ mit ausreichender Reaktionsgeschwindigkeit oxidiert und damit in Form von CO₂ von der Katalysatoroberfläche entfernt werden. Der dazu nötige Sauerstoff wird aus Wasser gewonnen, s. Schritt 2.

Die Reaktion der Protonen an der Kathode unter Bildung von Wasser im Schritt 4 wird üblicherweise durch Platin katalysiert. Die erforderliche Edelmetallbelegung im Falle der DMFC beträgt derzeit etwa 1-4 mg/cm² Membran und liegt deutlich über der für H₂-

betriebene PEMFC's ($0,1-0,4 \text{ mg/cm}^2$), was mit vergleichsweise hohen Kosten bei der Herstellung der Membran-Elektroden-Einheit (MEA) verbunden ist.

Durch Erhöhung der Systemtemperatur kann eine Verbesserung der Katalysatorausnutzung erreicht werden. Dem entgegen steht die Abnahme der Leistungsfähigkeit der Membranen, wenn diese bei höheren Temperaturen austrocknen, s.u..

Abbildung 2.5 zeigt die prinzipiellen Strom-Spannungskurven von Anode und Kathode der DMFC. Die reale Zellspannung ergibt sich aus der Differenz zwischen Anoden- und Kathodenpotential bei dem jeweiligen Strom.

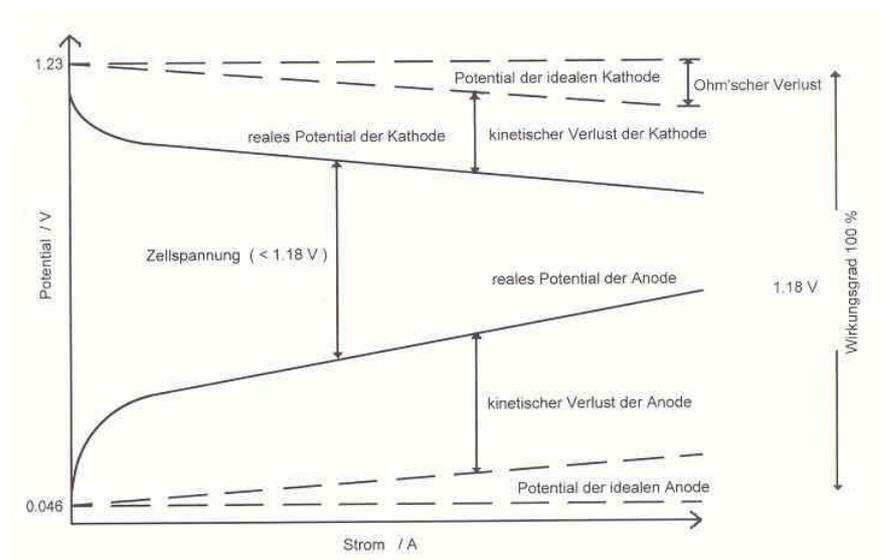


Abb. 2.5: Strom-Spannungskurven von Anode und Kathode der DMFC

2.2.2 Aufbau der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle

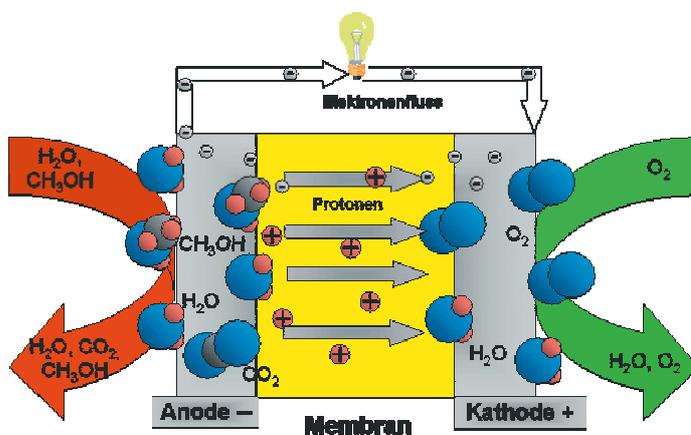


Abb. 2.6: Schematischer Aufbau der DMFC, Membranbrennstoffzelle

Den Aufbau einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle zeigt vereinfacht Abbildung 2.6. In der dargestellten Zelle werden Anode und Kathode durch eine protonenleitende Polymermembran als Elektrolyt getrennt. Die Elektroden verfügen über die, für die Teilreaktionen jeweils erforderliche, aktive Katalysatorschicht. Wie bereits o.g., besteht diese anodenseitig meist aus Pt/Ru-Legierungen, kathodenseitig aus reinem Platin. Zur Vergrößerung der Katalysatoroberfläche liegen die Edelmetallpartikel von etwa 1 nm Durchmesser auf einem Träger bestehend aus 20 – 50 nm großen Kohlepartikel (Ruß) vor. Die Elektroden sind porös, so dass das Brennstoffgemisch zugeführt und die Reaktionsprodukte abgeführt werden können. An der Rückseite der Elektroden befinden sich die Stromkollektoren. Üblicherweise werden Werkstoffe auf Kohlenstoffbasis (Kohlefaserpapiere, Kohlegewebe) verwendet.

Die DMFC wird mit 2-3 molaren Methanol/Wassermischungen betrieben. Diese zirkulieren im Kreislauf durch die Anodenkammer, gleichzeitig wird das sich bildende CO_2 abgetrennt. An der Kathode wird als Oxidationsmittel kontinuierlich ein Überschuss an O_2 bzw. Luft zugeführt. 16 molare Methanollösungen würden dem idealen Mischungsverhältnis der Reaktion entsprechen. Bei diesen Konzentrationsverhältnissen kann die theoretisch hohe Leistungsfähigkeit der Zelle bei den derzeitigen Systemen infolge eines starken Methanoldurchtrittes zur Kathode nicht erreicht werden. Ein Optimum an Leistungsfähigkeit wird gegenwärtig mit o.g. 2-3 molaren Lösungen erzielt. Die Betriebstemperatur der DMFC beträgt bei aktuellen Systemen 80 – 130 °C. Dabei verlangt die Anodenreaktion wie o.g. möglichst hohe Temperaturen, mit dem Ziel, die Desorption von CO zu beschleunigen und dadurch die Inhibierung der Anode zu verhindern. Andererseits besteht bei Temperaturen deutlich über 100 °C die Gefahr, dass die Protonenleitfähigkeit durch Störung des Wasserhaushaltes in der Membran abnimmt. Entsprechende Temperaturfenster sind anwendungslimitierend, weshalb die Bemühungen bei der Weiterentwicklung der DMFC nicht zuletzt auch auf eine Erweiterung des Temperaturbereiches zielen.

Um höhere Spannungen zu realisieren, werden mehrere Zellen in Reihe geschaltet. Ein Stack umfasst etwa 100 – 200 Einzelzellen. Je nach gewünschter Spannung bzw. Leistung werden mehrere Stacks miteinander verschaltet.

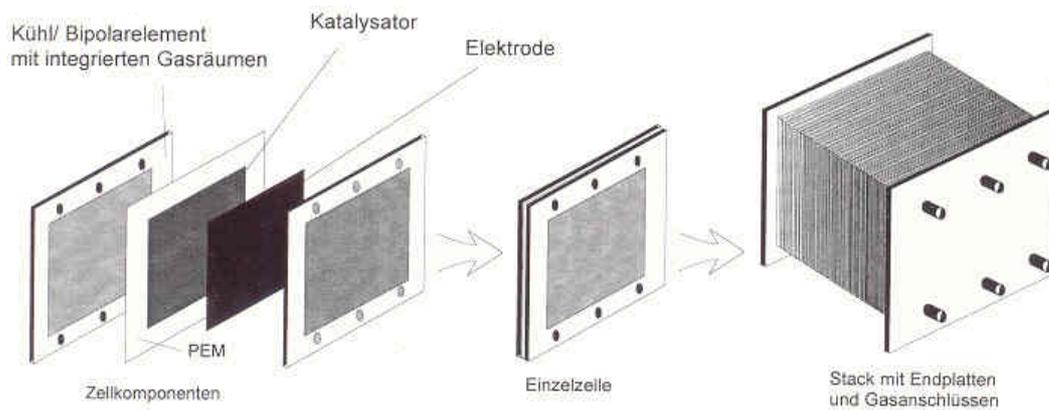


Abb. 2.7: Aufbau von Einzelzelle und Stack (Reihenschaltung von Einzelzellen)

Die Bipolarplatten, durch welche die einzelnen Zellen voneinander getrennt sind, bestehen aus Graphit oder metallischen, korrosionsbeständigen Werkstoffen und haben ebenfalls Kanäle zur Reaktandenzuführung.

Insbesondere für mobile bzw. portable Anwendungen ist die DMFC von großem Interesse, da der Brennstoff drucklos „on-board“ bereitgestellt werden kann. Die wasserstoffspezifischen Probleme der H₂-betriebenen PEMFC, wie beispielsweise die Komprimierung und Speicherung, können mit der DMFC umgangen werden. Ebenso entfallen aufwendige Konvertierungsschritte, was den vergleichsweise einfachen Aufbau der DMFC ermöglicht.

Generell ist es naheliegend, die Direktumwandlung eines chemischen Energieträgers alternativ zu Wasserstoff zu bevorzugen, da Wasserstoff einerseits nicht mit den Energiedichten fossiler Brennstoffe konkurrieren kann und zweitens derzeit noch zu über 90% erst aus fossilen Energieträgern gewonnen werden muss.²¹

Bspw. dient in der Festelektrolyt-Brennstoffzelle (SPFC) Methanol als Wasserstofflieferant. Der Brennstoff Wasserstoff wird in diesem Falle jeweils verbrauchsabhängig durch eine vorgeschaltete Konvertierung aus Methanol gewonnen. Damit werden Schwierigkeiten, die mit der Komprimierung und Speicherung von Wasserstoff verbunden sind, umgangen. Die Reformierung bringt aber neue technologische Probleme mit sich, wie bspw. die Abtrennung des Nebenproduktes CO.²²

Somit wird in der DMFC (PEMFC mit direkter Methanoxidation) eine echte Alternative zur wasserstoffbetriebenen PEMFC gesehen.

2.2.3 Anforderungen an DMFC-Membranen

Die Anforderungen an DMFC-Membranen können unmittelbar aus der Wirkungsweise der DMFC abgeleitet werden. Diese sind:

- gute Protonenleitfähigkeit, keine Elektronenleitfähigkeit.
Der gewünschte äußere Stromkreis wird nur unter dieser Bedingung zwangsläufig erreicht.
- gleichmäßiger Wassertransport.
Ein gleichmäßiger Wassertransport ist erforderlich, da die Protonenleitfähigkeit und damit die Zelleistung abnimmt, wenn die Membran austrocknet.
- geringe Permeabilität für Reaktanden.
Unerwünscht ist vor allem der Durchtritt von Methanol zur Kathode, üblicherweise „cross over“ genannt. Die teilweise Umsetzung von Methanol an der Kathode (dadurch Mischpotentialbildung) führt zu einer spürbaren Absenkung des Kathodenpotentials.
Da Wasser und Methanol in jedem Verhältnis mischbar sind, und Methanol analog Wasser Protonen solvatisieren kann, gilt der Methanoldurchtritt bei Stromfluss (Elektroosmose) auch bei guter Permselectivität einer Membran als nahezu unvermeidbar.²³ Zur Lösung des Problems wird neben der Membranforschung nach alternativen Kathodenkatalysatoren gesucht, die Umsetzungen von Methanol an der Kathode möglichst nicht katalysieren.
- gute und permanente Haftung zum Katalysator.
Haftungsprobleme zwischen Membran und Katalysator führen dazu, dass eine potentiell vorhandene Zelleistung nur unvollständig abgerufen werden kann.
- chemische Stabilität.
Schwach saures Milieu und Temperaturen von 80-130°C sind Betriebsparameter der DMFC. Unter diesen Bedingungen muss die Membran chemisch stabil sein.
Beispielsweise fordern Anwender im Fahrzeugbereich Stabilität bei Laufzeiten von 5000 – 8000 h.²⁴
- mechanische Stabilität.
Herzstück der DMFC ist die Membran-Elektroden-Einheit (MEA -Membrane-Electrode-Assembly). Bei der Herstellung der MEA werden die Elektroden auf die Membran aufgewalzt. Dieser Prozess stellt Anforderung an die Zug- und

Reißfestigkeit und damit die mechanische Stabilität einer Membran. Probleme bei der MEA-Herstellung werden häufig durch zu starkes und/oder unregelmäßiges Quellverhalten von Membranen verursacht. Ferner sind die Membranen im DMFC-Betrieb mechanischen Belastungen ausgesetzt (Änderung der Quellung durch Ein- und Ausschalten, unterschiedliche Lasten etc.).

- niedrige Kosten.

Als Voraussetzung für eine breite Anwendung muss das Membranmaterial vergleichsweise kostengünstig sein (bspw. Zielsetzung MEA-Hersteller $< 20 \text{ Euro/m}^2$).

2.2.4 Stand der Membranentwicklung für die DMFC

Ursprünglich wurde versucht, alkalische Elektrolyte in der DMFC einzusetzen. Beispielsweise erprobten Cairns und Bartosik wässrige Carbonat-Elektrolyte²⁵, die im Gegensatz zu den anfänglich verwendeten KOH-Elektrolyten (bei diesen CO_2 -bedingter Verbrauch des Elektrolyten) über eine vergleichsweise Langlebigkeit verfügten. Giner²⁶ verwendete schließlich wässrige Cs_2CO_3 -Lösung als Elektrolyt.

Flüssige Elektrolyte sind allerdings nur für Halbzellen-Anordnungen geeignet. Die Kombination von Anode und Kathode zu einer Ganzzelle setzt eine möglichst wirkungsvolle Abtrennung von Anoden- und Kathodenraum voraus. Polymerelektrolyte kommen dieser Anforderung vergleichsweise nahe. Allerdings ist die Protonenleitfähigkeit bei bisherigen Polymerelektrolyten immer an eine Quellung der Membranen in Wasser gebunden. Damit besteht das bereits o.g. Problem des unerwünschten Methanoldurchtrittes infolge Elektroosmose.

Die PEM-Technologie (PEM - Polymerelektrolytmembran) wurde erstmalig im Jahre 1963 in einem 1 kW Brennstoffzellen-System von General Electric genutzt, wobei als Elektrolyt eine sulfonierte Polystyrolmembran und als Brennstoff Wasserstoff verwendet wurde.²⁷

Polymere auf Styrolbasis haben sich in der Anwendung jedoch als nicht langzeitstabil erwiesen und erreichen nur geringe Leistungsdichten.²⁸

Die sich an der Kathode bildenden Peroxide und deren Zersetzung initiieren radikalische Reaktionen am Polymer.²⁹

Die nächste Membran-Generation für wasserstoffbetriebene PEMFC's stellte das von DuPont ursprünglich für die Chloralkali-Elektrolyse entwickelte Nafion[®] dar.

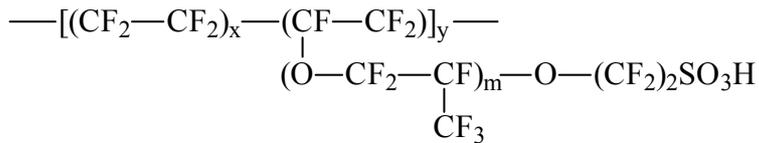


Abb. 2.8: Strukturformel von Nafion[®]

Nafion[®] ist bekannt für eine hohe Protonenleitfähigkeit und aufgrund der perfluorierten Polymerketten ebenfalls für eine sehr gute chemische Beständigkeit. Nafion[®]-Filme sind relativ fest und widerstandsfähig. Wegen dieser Vorteile wird Nafion[®] neben anderen perfluorierten Sulfonsäuren auch als Membranmaterial in der DMFC eingesetzt.³⁰

Dabei kommen allerdings 2 systembedingte Nachteile zum Tragen. So erfordert die Funktion der Anode in der DMFC eine möglichst hohe Betriebstemperatur (bis 130°C), was der Beschleunigung der Elektrokatalyse dient. Perfluorierte Materialien trocknen aber bei Temperaturen über 100 °C partiell aus. Das fehlende flüssige Wasser hat eine Verminderung der Protonenleitfähigkeit zur Folge. Darüberhinaus ist die Methanolrückhaltung bspw. von Nafion[®] nur ungenügt. Dadurch reduziert sich das Kathodenpotential der Zelle und es kommt zum Verlust von elektrischer Leistung.

Einen Überblick über den Stand der Membranforschung für Brennstoffzellen allgemein und die DMFC speziell geben u.a. die Veröffentlichungen von Savadogo³¹, Rikukawa und Sanui³², Costamagna und Srinivasan^{33,34}, L. Carrette³⁵, J. Rozière³⁶ und diverse Artikel im Journal of Membrane Science.^{37,38,39,40,41,42,43,44}

Wichtige Strategien zur Entwicklung von Membranen für die DMFC werden nachfolgend vorgestellt.

1. Modifizierung von Nafion[®]

Es werden zahlreiche Versuche unternommen, Nafion[®] für Anwendungen in der DMFC zu modifizieren, insbesondere dessen Methanolrückhaltung zu verbessern. Durch Zusatz anorganischer Füllstoffe wie Zirkoniumphosphate⁴⁵, Montmorillonit-Nanokomposite⁴⁶, Aerosil und Molybdätophosphorsäure⁴⁷, Mischungen aus SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂⁴⁸ u.a. kann dieses Ziel partiell erreicht werden.

Ferner besteht die Möglichkeit, den Methanoldurchtritt durch Beschichtung der Nafion[®]-Membranoberfläche bspw. mit Polybenzimidazol⁴⁹, mit dünnen Schichten aus sulfonierten Polyetheretherketonen⁵⁰, Pd-Ag-Filmen⁵¹ u.a. zu reduzieren. Auch Nafion[®]-Kompositmembranen werden beschichtet, vorzugsweise mit Palladium.^{52,53,54}

Plasmamodifikationen von Nafion[®] oder polymere Blends von Nafion[®] mit anderen Polymeren wie Polyvinylalkohol⁵⁵ oder Polypyrrolen^{56,57}, ferner Variationen bei der Herstellung von Nafion[®]-Filmen⁵⁸ dienen ebenfalls dem Ziel, den Methanoldurchtritt zu minimieren und damit den effizienten Einsatz von Nafion[®] in der DMFC zu ermöglichen. Neben der Tatsache, dass das Problem der Methanolrückhaltung von Nafion[®] bisher noch nicht hinreichend gelöst werden konnte, ist diese Polymermembran mit einem Preis von derzeit etwa 600 US-Dollar/m² für breite Anwendungen zu teuer, so dass weitere Konzepte bezüglich der Entwicklung von DMFC-Membranen intensiv verfolgt werden.

2. Nachsulfonierung kommerzieller Polymere

Die Nachsulfonierung chemisch und thermisch beständiger kommerzieller Polymere mit verschiedenen Sulfonierungsreagenzien wie Schwefeltrioxid, Oleum, Chlorsulfonsäure, Trimethylchlorsulfonsäure^{59,60} oder 2-Sulfobenzolsäureanhydrid^{61,62,63,64} spielt ebenfalls eine bedeutende Rolle bei der Entwicklung einer Polymermembran für die DMFC. Sulfoniert wurden bspw. Polyetheretherketone⁶⁵, Polyethersulfone^{66,67}, Polystyrol⁶⁸ oder PTFE. Die Einführung von protonenleitenden Gruppen in PTFE unter Verwendung von SO₂, ClSO₃H, CF₃SO₃H als Sulfonierungsagenzien gelingt durch Plasma-Polymerisation.⁶⁹ Bei Nachsulfonierungen besteht vor allem die Frage nach der Selektivität der Reaktion. Darüber hinaus ist bei Polymeren mit aromatischen Einheiten die Stabilität der Sulfonierung ein grundsätzliches Problem.⁷⁰ Untersuchungsergebnisse zur Stabilität der Aromatensulfonierung enthält Kapitel 4.

3. Einführung protonenleitender Gruppen über sulfonierte Monomereinheiten

Im Vergleich zur Nachsulfonierung kommerzieller Polymere ist die Entwicklungsarbeit zur Synthese sulfonsäuregruppentragender Polymere ausgehend von sulfonierten Monomereinheiten bisher weniger stark betrieben worden. An dieser Stelle soll vor allem auf die Arbeiten von J.E. McGrath^{71,72,73,74,75,76}, S. Faure⁷⁷, G. Gebel^{78,79,80} hingewiesen werden. Auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die protonenleitenden Gruppen durch Verwendung sulfonierter Monomereinheiten bei der Polymerisation eingeführt.

4. Herstellung durch Pfropfen / Bestrahlung

Häufig wird Styrol durch Plasmapolymersation auf ein stabiles Substrat wie bspw. PTFE oder PETFE (Poly(Ethylen-tetrafluorethylen)) aufgepfropft und anschließend sulfoniert.^{81,82,83,84,85,86}

Nachteilig ist der relativ hohe Preis für PTFE oder PETFE als stabiles Substrat. Ferner ist die Stabilität der gepfropften Polystyrolsulfonsäure bei längeren Standzeiten nicht ausreichend.

5. Immobilisierung von Protonenleitern in stabilen Polymeren

Die Beaufschlagung stabiler Polymeren wie bspw. von Polybenzimidazolen mit anorganischen Säuren ist ebenfalls eine Strategie in Richtung neuer Membranen. Hier sollen insbesondere die Arbeiten von Savinell^{87,88,89,90} genannt werden. Savinell quillt Membranen aus Polybenzimidazol (PBI) in Phosphorsäure. Chang und Mitarbeiter untersuchen Kompositmembranen aus Polyethylenglycol und SiO₂ mit eingebauter 4-Dodecylbenzolsulfonsäure als Protonenleiter.⁹¹

Auch hier ist das Problem der Kurzlebigkeit der Materialien, in erster Linie wegen des allmählichen Austrages der Säure, bisher nicht hinreichend gelöst.

6. Anorganische Materialien / Kompositmembranen

Am Beispiel der Modifizierung von Nafion[®] (Pkt. 1) ist bereits erwähnt worden, dass mineralische Zuschläge in Polymermembranen den in der DMFC unerwünschten Methanoldurchtritt vermindern können. Darüber hinaus führt der Zusatz anorganischer Materialien in vielen Fällen zur Verbesserung der thermischen Eigenschaften von Polymermembranen, wie Erhöhung der Dauergebrauchstemperatur und Verzögerung des thermischen Abbaues. In jüngster Zeit werden zahlreiche Anstrengungen unternommen, protonenleitende Kanäle auf der Basis anorganischer Grundkörper bestimmter Geometrie zu konstruieren (Designerkonzept).

An dieser Stelle sollen die Arbeiten von U. Beginn und Mitarbeiter (RWTH Aachen) genannt werden, die sich auf die Adsorption und anschließende Polymerisation von Sulfonsäuremonomeren in Kanälen aus Poly-(alkoxysiloxanen) konzentrieren.⁹² Neben Siloxangerüsten^{93,94} werden u.a. auch Zinnphosphate als Grundkörper verwendet.⁹⁵ Ferner sei auf die Arbeiten von G. Alberti hingewiesen (Einsatz von Zirkonium- oder Titanphosphaten).^{96,97}

7. Polymere Blends

Durch die Herstellung polymerer Blends können günstige Eigenschaften einzelner Polymere miteinander kombiniert und dadurch die Transporteigenschaften positiv beeinflusst werden. Insbesondere soll auf die Arbeiten von Kerres⁹⁸, Neubrand⁹⁹ und Narayanan¹⁰⁰ hingewiesen werden.

Neben Polyarylblendmembranen mit kovalenter oder ionischer Vernetzung¹⁰¹ spielen v.a. Blends von sulfonierten und unsulfonierten Polyethersulfonen bspw. mit Polybenzimidazolen, mit Nafion^{®102}, mit sulfoniertem PEEK¹⁰³ oder Poly(4-Vinylpyridin)^{104,105} u.a. eine große Rolle.

3 Ausgangspunkt und Zielsetzung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen des Strategiefond-Projektes der Helmholtz-Gemeinschaft Deutscher Forschungszentren (HGF) „Membranen und Elektroden für die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle“. Die Projektleitung lag in den Händen der Gesellschaft für Kernenergieverwertung in Schiffbau und Schifffahrt Geesthacht (GKSS), welche Mitglied der Helmholtz-Gemeinschaft Deutscher Forschungszentren ist.

Am Projekt waren neben der GKSS und dem Institut für Polymerforschung Dresden (IPF) auch das Deutsche Luft-und Raumfahrtzentrum (DLR) beteiligt.

Wie in Kapitel 2 beschrieben, werden insbesondere perfluorierte Sulfonsäuren, beispielsweise Nafion[®], als Membranen in DMFC's eingesetzt. Diese sind vor allem hinsichtlich ihrer Methanolrückhaltung nicht zufriedenstellend. Die Methanoldiffusion vom Anodenraum durch die Membran zur Kathode führt dort zur Mischpotentialbildung, die den Betrieb bei optimaler Kapazitätsausnutzung verhindert. Ferner trocknen perfluorierte Materialien bei Temperaturen über 100°C und damit auch bei der Betriebstemperatur der DMFC partiell aus, was die Verminderung der elektrischen Leistung nach sich zieht.

In Kapitel 2 ist gezeigt worden, dass zahlreiche Bemühungen unternommen werden, um das Rückhaltevermögen von Nafion[®]-Membranen gegenüber Methanol durch nachträgliche Modifizierungen zu verbessern.

Ungeachtet dieser Tatsache, sind Nafion[®]-Membranen für technische Anwendungen mit einem Preis von z.Zt. etwa 600 US-Dollar/m² zu teuer, was einerseits an fehlenden Konkurrenzprodukten liegt. Andererseits ist die Herstellung perfluorierter Verbindungen generell vergleichsweise preisintensiv. Derzeit nimmt Nafion[®] aufgrund seiner hohen Leitfähigkeit von 200 mS/cm (bei 100% rel. Feuchte und 50°C) sowie seiner sehr guten chemischen Beständigkeit noch immer eine Favoritenstellung unter den Polymerelektrolyten ein.

Neue DMFC-Membranen sollten sowohl über die Vorzüge von Nafion[®] verfügen, also eine vergleichbare Protonenleitfähigkeit erreichen und unter Anwendungsbedingungen chemisch beständig sein. Darüber hinaus sollten sie eine im Vergleich zu Nafion[®] deutlich verringerte Methanolpermeation aufweisen und schließlich so kostengünstig sein, dass sie für eine breite Anwendung relevant sind.

Die gute Leitfähigkeit von Nafion[®] begründet sich insbesondere auf der Möglichkeit der protonenleitenden Sulfonsäuregruppen, in der hydrophoben Matrix Cluster zu bilden. Daraus leitete sich die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit ab.

Die neuen Polymermembranen sollten aus phasenseparierten $[AB]_x$ -Multiblockcopolymeren bestehen, in denen die protonenleitenden Gruppen, ähnlich wie bei Nafion[®] in clusterähnlichen Anordnungen vorliegen können. Um eine möglichst geringe leistungsvermindernde Methanolpermeabilität zu erreichen, die deutlich unter der von Nafion[®] liegt, sollen in den $[AB]_x$ -Multiblockcopolymeren die A-Blöcke aus nichtleitenden, für Methanol undurchlässigen Oligomeren bestehen, die der Membran gleichzeitig die mechanische Stabilität verleihen.

Als B-Blöcke sind Oligomere mit protonenleitenden Strukturelementen vorgesehen, wobei Sulfonsäuregruppen als Protonenleiter wegen ihrer hohen Säurekonstante favorisiert werden.

Um lange Standzeiten zu gewährleisten, müssen Polymermembranen unter den Anwendungsbedingungen der DMFC chemisch stabil sein. Aus diesem Grunde sollten vollaromatische Blockcopolymeren gegenüber aliphatischen Verbindungen bevorzugt werden.

Das Konzept besteht darin, $[AB]_x$ -Multiblockcopolymeren in 2 Schritten wie folgt herzustellen:

1. Verknüpfung von Monomereinheiten zu unsulfoierten $(A)_n$ und sulfoierten $(B)_m$ Oligomeren mit definierten variablen Blocklängen n, m
2. Kopplung von Oligomeren $(A)_n$ und $(B)_m$ über reaktive Endgruppen zu Blockcopolymeren $[(A)_n-(B)_m]_x$

Vorteile von dieser Herangehensweise gegenüber der üblichen Nachsulfoierung fertiger Polymere werden dahingehend erwartet, dass sich einerseits der Sulfoierungsgrad über Länge und Anteil des B-Blockes definiert einstellen lässt. Andererseits liegen die Sulfonsäuregruppen in den B-Blöcken räumlich konzentriert vor. Die A-Blöcke bleiben unsulfoiert. Eine phasenseparierte Morphologie sollte durch chemische Unverträglichkeit der Blöcke, ein bestimmtes Verhältnis der Blocklängen von A und B und eine enge Molekulargewichtsverteilung der den Blockcopolymeren zugrundeliegenden Oligomere möglich sein.

Von der Synthesestrategie wird ferner erwartet, dass sich die Eigenschaften der Blockcopolymeren und somit die Eigenschaften der Polymermembranen wie Ionenaustauschkapazität, Quellvermögen, Methanolrückhaltung u.a. gezielt über das Verhältnis der Blocklängen und die chemische Struktur der einzelnen Blöcke variieren lassen.

Durch vergleichende Untersuchungen an konstitutionsidentischen statistischen Copolymeren sollen schließlich Aussagen erhalten werden, ob die Blockstruktur sowie eine phasenseparierte Morphologie in den Blockcopolymeren die anwendungsrelevanten Eigenschaften positiv beeinflussen (bspw. Verbesserung der elektrischen Leistung).

Die Arbeit gliedert sich in 3 Schwerpunkte. Der erste Teil konzentriert sich auf Stabilitätsuntersuchungen an niedermolekularen aromatischen Modellverbindungen wie Amiden, Imiden, Sulfonamiden u.a., Kapitel 4. Da die Reversibilität der Aromatsulfonierung bekannt ist⁷⁰ wird untersucht, ob bzw. unter welchen Voraussetzungen die C-S-Bindung stabilisiert werden kann, um entsprechende Standzeiten einer neuen Membran in der Brennstoffzelle (saurer Milieu, Temperatur bis ca. 130°C) zu gewährleisten. Voruntersuchungen an niedermolekularen Modellverbindungen sind insbesondere hinsichtlich der Analytik sinnvoll, da die Charakterisierung polymerer Systeme in den meisten Fällen komplizierter ist. Bei der Auswahl der synthetisierten Modellverbindungen soll die mögliche Übertragbarkeit auf polymere Systeme berücksichtigt werden.

Neben den Modelluntersuchungen wird das Konzept „Multiblockcopolymerer als Membranmaterial für die DMFC“ zunächst an Polyaramiden, als vergleichsweise gut handhabbare und erforschte Polymerklasse, geprüft, Kapitel 5.1. Auf der Grundlage der Ergebnisse der Modelluntersuchungen soll das Konzept schließlich auf Polyethersulfone als weitere Polymerklasse übertragen werden, Kapitel 5.2.

Die Charakterisierung der Multiblockcopolymerer (MBC) sowie der statistischen Copolymerer (RC) erfolgt durch Gelpermeationschromatographie (GPC) Viskositätsbestimmung, ¹H- und ¹³C-Kernresonanzspektroskopie (NMR) sowie Stabilitätsuntersuchungen unter simulierten Anwendungsbedingungen. Die Charakterisierung der aus den Copolymeren hergestellten Membranen erfolgt mittels Röntgenspektroskopie (WAXS, SAXS), titrimetrischer Bestimmung der Ionenaustauschkapazität (IEC), gravimetrischer Bestimmung der Wasseraufnahme (Quellvermögen), Pervaporation- und Diffusionsexperimente zur Bestimmung der Methanoldurchlässigkeit sowie mittels Atomkraftspektroskopie (AFM) und X-ray-Photoelektronenspektroskopie (XPS).

Schließlich sollen Membranen extern durch das DLR und die GKSS hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften getestet werden.

4 Untersuchungen zur hydrolytischen Stabilität von Arylsulfonsäuren an niedermolekularen Modellverbindungen

Um lange Standzeiten zu gewährleisten (> 4000 Betriebsstunden), müssen die Polymermembranen unter den Anwendungsbedingungen der DMFC u.a. chemisch stabil sein. Mit dem Ziel zu entsprechend stabilen Systemen zu gelangen, wurden zunächst Untersuchungen an niedermolekularen Modellverbindungen durchgeführt, da sich diese in der Regel besser charakterisieren lassen, als polymere Systeme. Bei der Auswahl der Verbindungen ist die mögliche Übertragbarkeit auf polymere Systeme berücksichtigt worden.

Wie bereits in Kapitel 3 beschrieben, sind arylische Systeme sowohl thermisch als auch chemisch stabiler als aliphatische. Aliphatische Kohlen-Wasserstoff-Bindungen sind leicht oxidierbar und stellen deshalb in vielen Fällen die schwächste Bindung im System dar. Auch bei bevorzugter Verwendung von vollaromatischen Monomereinheiten zur Polymerisation, wie das im Rahmen dieser Arbeit der Fall war, müssen folgende potentiell mögliche Abbaureaktionen diskutiert werden:

- Abbau des polymeren Rückgrates durch unzureichende Stabilität der Bindung zwischen den Monomereinheiten, infolgedessen Verlust der mechanischen Eigenschaften der Polymermembran.
- Abspaltung der protonenleitenden Gruppen und damit Verlust der Protonenleitfähigkeit.

Insbesondere bei erhöhten Temperaturen und in sauren Medien ist die Sulfonierung von Aromaten entsprechend Abbildung 4.1 reversibel.¹⁰⁶



Abb. 4.1: Reversibilität der Aromatensulfonierung

Die Desulfonierung von Benzolsulfonsäure tritt in überhitztem Wasserdampf bei 180°C ein.¹⁰⁷ In der Synthesechemie wird die Reversibilität der Aromatensulfonierung ausgenutzt, um reaktionsfähige Positionen im aromatischen Ring zwischenzeitlich zu blockieren.¹⁰⁸

Stabiler als S-C-Verknüpfungen sind P-C-Bindungen am aromatischen Kohlenstoff, weshalb sich einige Arbeiten alternativ auf Arylphosphonsäuren als protonenleitende Bausteine in Polymermembranen konzentrieren.^{109,110}

Bedingt durch die niedrigere Säurekonstante der Phosphonsäure gegenüber der Sulfonsäure müsste jedoch der Phosphonierungsgrad des Polymers deutlich über dem Sulfonierungsgrad liegen, um in wässrigen Systemen zu vergleichbaren Leitfähigkeiten zu gelangen.¹¹¹ Im Rahmen dieser Arbeit wird die Sulfonsäuregruppe als protonenleitende Gruppe wegen ihrer hohen Säurekonstante favorisiert.

Somit lag der Schwerpunkt der Untersuchungen zur Stabilität von Arylsulfonsäuren auf der Fragestellung, ob die Desulfonierung unter bestimmten Voraussetzungen, beispielsweise durch den Einfluss induktiver und mesomerer Effekte, vermindert oder verhindert werden kann. Erwartungsgemäß sollte die Desulfonierung durch Donor-Substituenten am aromatischen Ring begünstigt werden, da diese die Elektronendichte des Ringes erhöhen, was den Angriff von Elektrophilen begünstigt. Elektronenziehende Substituenten dagegen sollten stabilisierend wirken.

Die Testbedingungen sind entsprechend den realen Bedingungen in der DMFC (saurer Milieu, Temperaturen ca. 130°C) gewählt worden.

Untersucht wurde einerseits die Stabilität der Bindung zwischen Sulfonsäuregruppe und aromatischem Ring in Wasser bzw. in verdünnten Säuren (2%-ige HCl oder 1%-ige H₂SO₄) an Monomerbausteinen über die Dauer von 24 – 168 Stunden und bei Temperaturen von 130°C, in einigen Fällen bis 200°C. Andererseits wurden Arylsulfonsäuren mit anderen Bausteinen umgesetzt. Diese Modellverbindungen repräsentieren den Ausschnitt einer entsprechenden Polymerkette. Die Stabilität der dabei neuentstandenen Verknüpfung (Amid-, Imid-, Sulfonamid-, Phthalimidbindung etc.) wurde ebenfalls unter o.g. Testbedingungen untersucht, um zu Aussagen bzgl. eines stabilen polymeren Rückgrates zu gelangen. Gleichzeitig wurde geprüft, ob infolge des Einbaues Veränderungen hinsichtlich der Stabilität der Aromatsulfonierung auftreten.

Sowohl die freien als auch die in den Modellverbindungen eingebundenen Arylsulfonsäuren und die Reaktionsprodukte nach der Behandlung wurden mit Hilfe der ¹H-NMR- und ATR-FTIR-Spektroskopie charakterisiert. Die durch Hydrolyse der Arylsulfonsäuren entstandene Schwefelsäure wurde quantitativ durch Titration und qualitativ durch Fällung als Bariumsulfat nachgewiesen.

Stabilitätsuntersuchungen an Nafion[®] und verschiedenen aromatischen Polymeren, so Polyetheretherketonen, Polyethersulfonen, Polybenzimidazolen, Polyimiden etc., sind bereits durchgeführt worden, allerdings bei Temperaturen von 300-400°C in überhitztem Dampf.¹¹²

Ergebnisse

Unter simulierten Betriebsbedingungen der DMFC wurden ausgewählte Arylsulfonsäuren, wie sulfonierte Arylcarbonsäureamide, sulfonsäuregruppentragende Bisphenole, sulfonierte Dihalogenaromaten, N-Arylphthalimide, Arylsulfonamide sowie Poly(styrol-p-sulfonsäure) getestet.¹¹³

Arylcarbonsäureamide

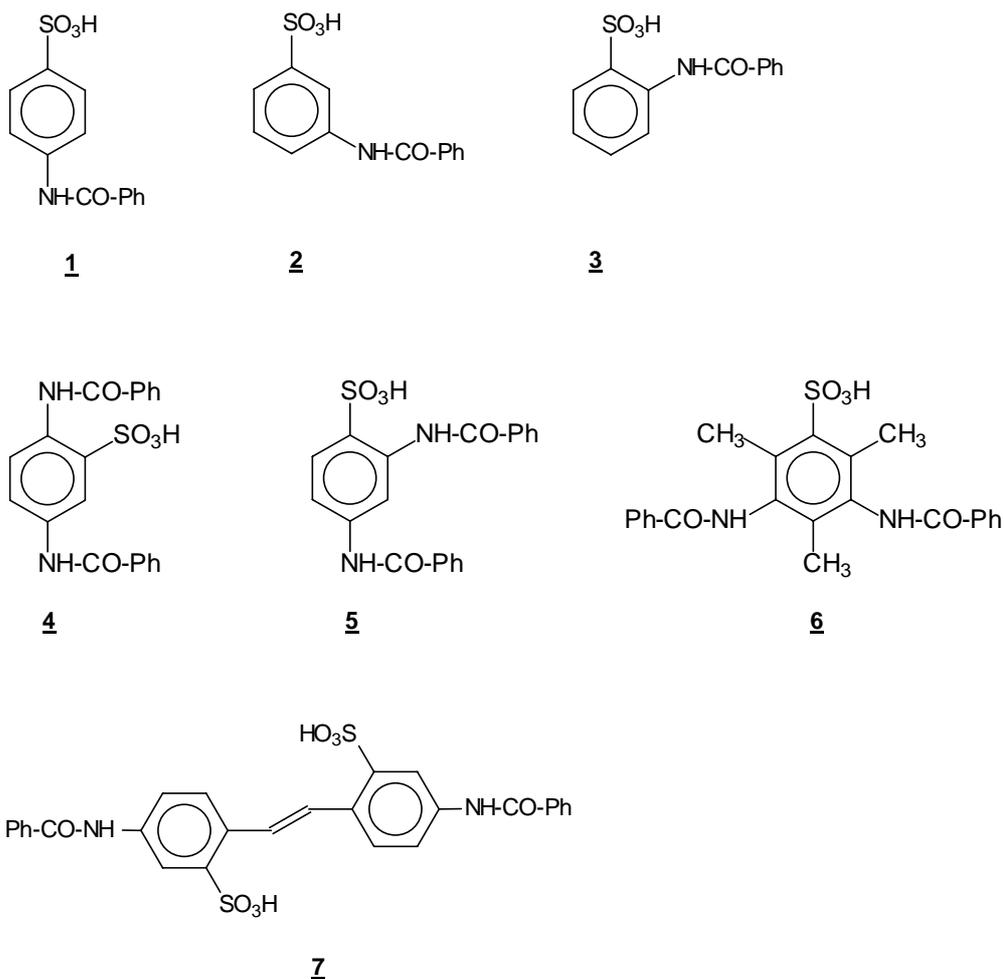


Abb. 4.2: Arylcarbonsäureamide mit donorsubstituierter Benzolsulfonsäureeinheit

Einen Ausschnitt aus der Polymerkette von Polyaramiden stellen unsulfonierte und sulfonierte Arylcarbonsäureamide dar, deren Stabilität beim Erhitzen in Wasser und verdünnter Säure untersucht wurde. Hierzu sind verschiedene sulfonierte aromatische Amine wie p, m, o-Aminobenzolsulfonsäure (1, 2, 3) und Diamine, so 2,5- und 2,4-Diaminobenzolsulfonsäure (4, 5), 2, 4, 6-Trimethyl-3,5-diaminobenzolsulfonsäure (6) und 4,4'-Diamino-p-stilben-2,2'-disulfonsäure (7) in ihre Benzamide überführt und getestet

worden. Mit Ausnahme des Benzamides der 2, 4, 6-Trimethyl-3,5-diaminobenzolsulfonsäure, ist bei allen genannten Verbindungen eine Zunahme der Säurekonzentration infolge Hydrolyse der Benzamidbindung unter Bildung von Benzoesäure festgestellt worden. Die Zersetzung des Benzamides der o-Aminobenzolsulfonsäure zu Benzoesäure und Sulfanilsäure ist auch aus der Literatur bekannt.¹¹⁴

Neben der Spaltung der Benzamidbindungen ist bei den Benzamiden der Diamine 2,4- und 2,5- Diaminobenzolsulfonsäure auch die Desulfonierung des Aromaten zu beobachten.

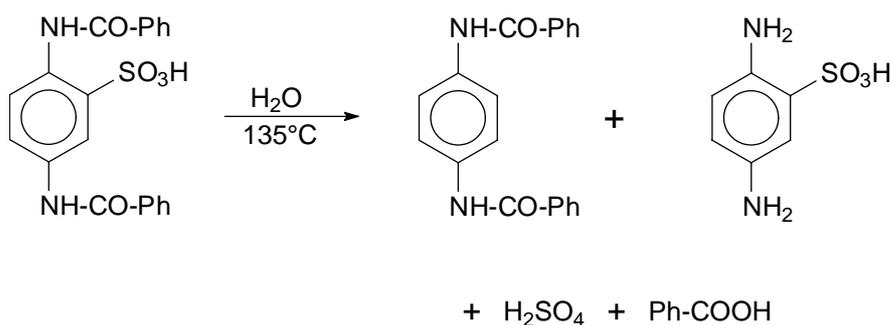


Abb. 4.3: Abbaureaktion des Bisbenzamides der 2,5-Diaminobenzolsulfonsäure bei Erhitzen in Wasser

Die Unterschiede in der Stabilität der Sulfonierung sind auf den elektronischen Einfluss weiterer Substituenten an der Benzolsulfonsäureeinheit zurückzuführen. Donorsubstituenten, im Fall der Diamine sind 2 vorhanden, erhöhen die Elektronendichte des aromatischen Systems und begünstigen dadurch den Angriff eines Protons im ersten Schritt der Desulfonierung.

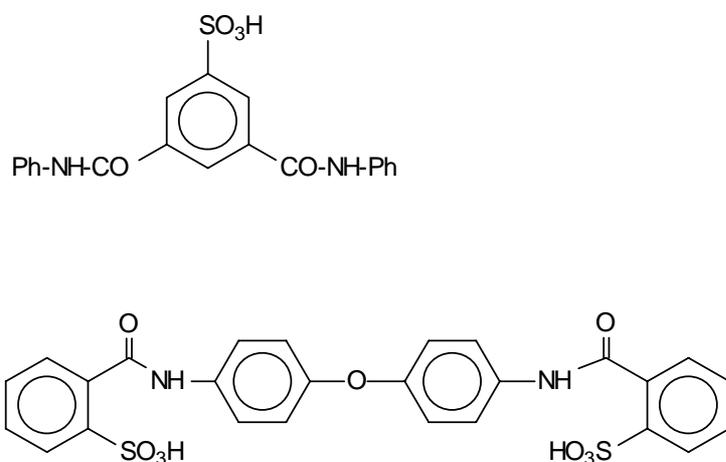


Abb. 4.4: Arylcarbonsäureamide mit akzeptorsubstituierter Benzolsulfonsäureeinheit

Bei Verbindungen mit akzeptorsubstituierten Benzolsulfonsäureeinheiten (Bis-Carboxyanilid, Bis-Carboxyamid, Abbildung 4.4) dagegen tritt bei 135°C auch nach 168 h keine Desulfonierung ein. Der Angriff eines Protons wird durch die elektronenziehenden Substituenten nicht begünstigt.

Mit Verlängerung der Reaktionszeit ist bei beiden Verbindungen allerdings eine Spaltung der Carboxamid-Bindung festzustellen.

Das Bisbenzamid des unsulfonierten 1,4-Diaminobenzol erwies sich bei Behandlung mit verschiedenen verdünnten Säuren (135°C, 24 h) als stabil. Somit wird geschlussfolgert, dass die Benzamidbindung im Falle unsulfonierter Verbindungen stabil ist, jedoch bei sulfonierten Verbindungen bei pH-Werten von 7 und niedriger aber hydrolytisch gespalten wird.

Ergänzend zu den untersuchten niedermolekularen Verbindungen wurde die Stabilität von Polyaramiden (Blockcopolymer, sulfoniert und unsulfoniert Homopolymere) unter simulierten Anwendungsbedingungen untersucht. Die Ergebnisse enthält Abschnitt 5.1.4.6.

Sulfonierte Difluoraromaten, Sulfonierte Bisphenole

Aus 4,4'-Difluorbenzophenon und 4,4'-Difluordiphenylsulfon sind unter Verwendung von Oleum als Sulfonierungsagens die entsprechenden Disulfonsäuren hergestellt worden, Abbildung 4.5.

Diese wurden neben Hydrochinonmonosulfonsäure und Hydrochinondisulfonsäure (Abbildung 4.6) hinsichtlich der Verwendbarkeit als Monomerbausteine zur Herstellung protonenleitender Polyetherketone und Polyethersulfone auf Stabilität unter Anwendungsbedingungen untersucht.

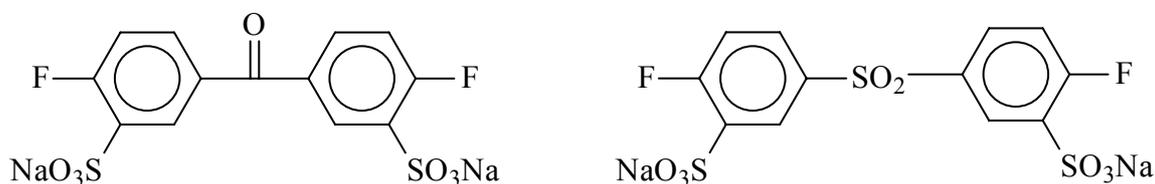


Abb. 4.5: Sulfonierte Difluoraromaten
(akzeptorsubstituierte Benzolsulfonsäureeinheiten)

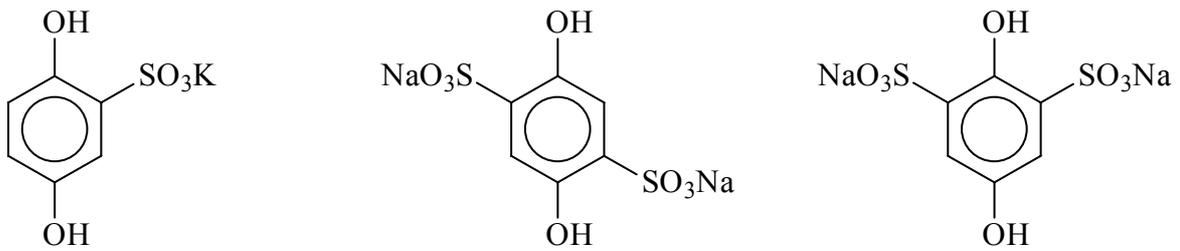


Abb. 4.6: Sulfonierte Hydrochinone (donorsubstituierte Benzolsulfonsäureeinheiten)

Nach Erhitzen auf 135°C in Wasser und 2%-iger Salzsäure über 48 h wurden in den ¹H-NMR-Spektren der beiden Difluoraromaten keine Veränderungen festgestellt. Beide Monomerbausteine sind stabil. Die Akzeptorsubstituenten an den Benzolsulfonsäureeinheiten verhindern offensichtlich den Angriff eines Elektrophils und wirken damit einer Desulfonierung entgegen.

Nach dem Erhitzen der Hydrochinone war der Sulfatnachweis (Fällung mit BaCl₂ als BaSO₄) positiv. Das ¹H-NMR-Spektrum der Hydrochinonmonosulfonsäure zeigte neben Resten des Eduktes eine fast vollständige Desulfonierung zu Hydrochinon. Im Unterschied dazu war das Edukt der Disulfonsäure nach der Behandlung noch zu überwiegenderem Teil vorhanden. Es konnten aber gleichzeitig Hydrochinonmonosulfonsäure und Hydrochinon als Reaktionsprodukte einer einfachen bzw. zweifachen Desulfonierung nachgewiesen werden.

Die unterschiedliche Geschwindigkeit der Desulfonierung von Mono- und Disulfonsäure wird auf das unterschiedliche Verhältnis von Donor- und Akzeptorsubstituenten am aromatischen Ring (2:1 bei der Monosulfonsäure, 2:2 bei der Disulfonsäure) zurückgeführt. Da Donorsubstituenten an der Arylsulfonsäureeinheit die Desulfonierung begünstigen, war der schnellere Abbau der Monosulfonsäure zu erwarten.

In einer Modellreaktion wurde Tris-TMS-Hydrochinonmonosulfonsäure mit 4,4'-Difluordiphenylsulfon im Lösemittel N-Methylpyrrolidon zu einem Oligomer umgesetzt, welches einen Ausschnitt aus der Polymerkette eines sulfonsäuregruppentragenden Polyethersulfons repräsentiert (Abbildung 4.7).

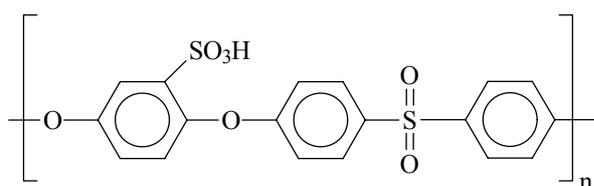


Abb. 4.7: Oligomer aus Hydrochinonsulfonsäure und 4,4'-Difluordiphenylsulfon (n= 5), F-terminierte Endgruppen

Das erhaltene Oligomer zeigt nach Erhitzen in Wasser und 2%-iger Salzsäure bei 135°C über die Dauer von 168 h weder Desulfonierung noch Kettenabbau, wie die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestätigen, Abbildung 4.8.

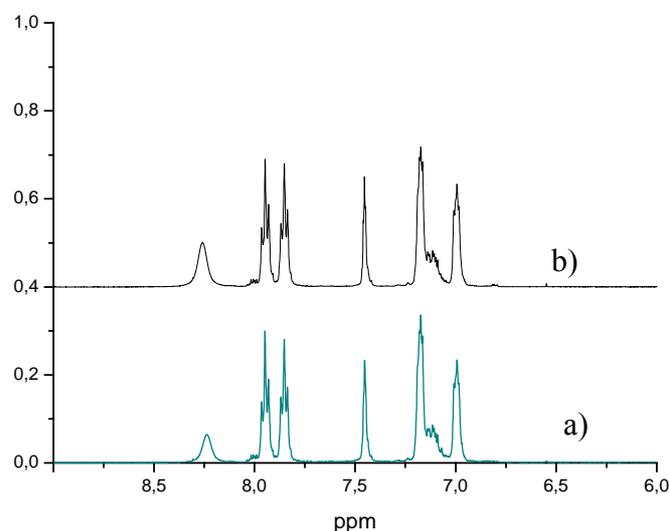


Abb. 4.8: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Oligomers aus Hydrochinonsulfonsäure und 4,4'-Difluordiphenylsulfon
a) nach Erhitzen in Wasser (135°C, 24 h);
b) nach Erhitzen in 2%-iger HCl (135°C, 24 h)

Durch die Veretherung der beiden Hydroxygruppen der Hydrochinonsulfonsäure wird der Donoreffekt der Substituenten auf die Benzolsulfonsäureeinheit entscheidend verringert und dadurch der elektrophile Angriff eines Protons verhindert. Dieses Resultat korreliert mit den Untersuchungsergebnissen an Arylcarbonsäureamiden.

N-Arylphthalimide

G. Wanag hat bereits 1942 festgestellt, dass bei der Umsetzung von Sulfanilsäure mit Phthalsäureanhydrid in Anwesenheit von Acetanhydrid und Triethylamin sowie N-Methylpyrrolidon als Lösemittel lediglich das unsulfonierte Phthalimid erhalten wird. Die freie 4-Phthalimidobenzolsulfonsäure ist unter den gegebenen Bedingungen nicht stabil (Abbildung 4.7). Isoliert werden kann allerdings das entsprechende Natriumsalz.¹¹⁵

Darüber hinaus publizierte Mercier, dass Copolyimide aus 4,4'-Diaminobiphenyl-2,2'-disulfonsäure, Oxydiphthalsäuredianhydrid und 4,4'-Oxydianilin bei Erhitzen in Aqua dest. bis 80°C nur wenige Minuten stabil sind.¹¹⁶

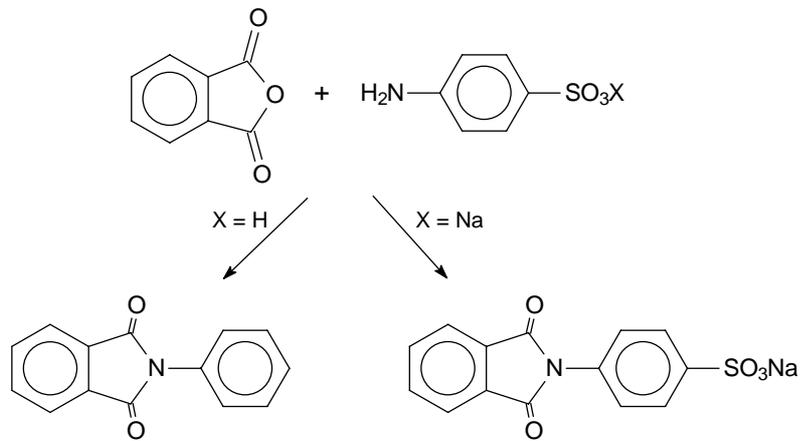


Abb. 4.9: Reaktion von Sulfanilsäure mit Phthalsäureanhydrid

Für die in Abbildung 4.10 dargestellten Modellverbindungen wurde unter Testbedingungen sowohl eine Desulfonierung als auch die Spaltung des Imidringes festgestellt. Die Arylsulfonsäureeinheit sind jeweils donorsubstituiert.

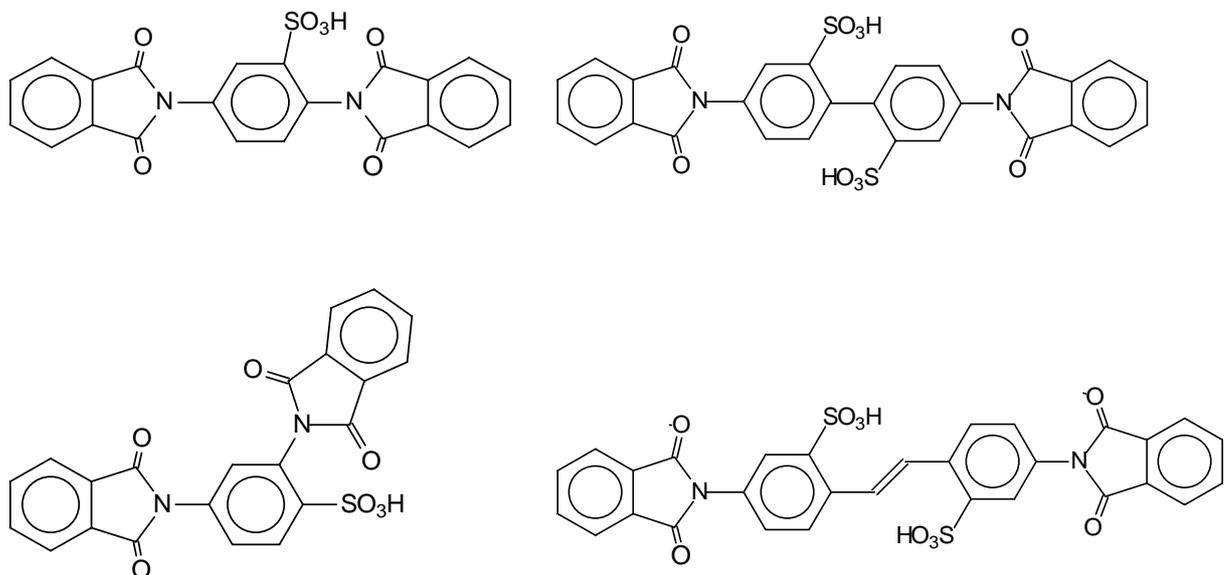


Abb. 4.10: Phthalimide mit donorsubstituierter Arylsulfonsäureeinheit

Die Phthalimide in Abbildung 4.11 dagegen zeigten nach Behandlung unter Testbedingungen keine Desulfonierung, was wiederum auf den Einfluss der in diesem Fall elektronenziehenden Substituten an den Arylsulfonsäureeinheiten zurückgeführt wird. Die Spaltung des Imidringes war allerdings auch hier festzustellen.

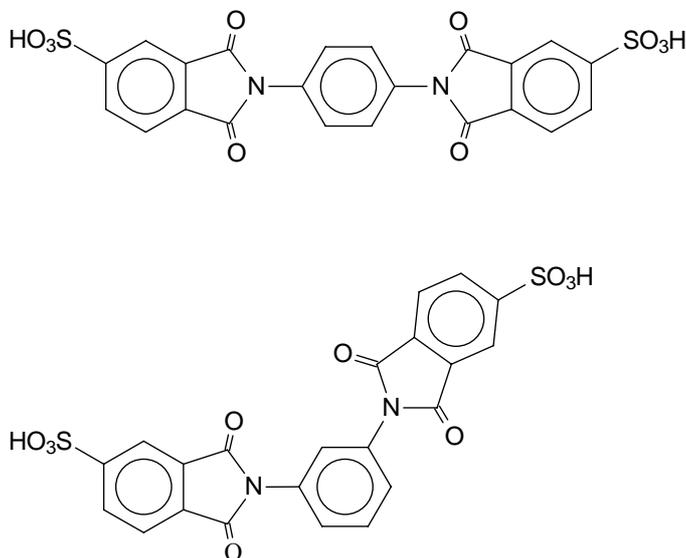


Abb. 4.11: Phthalimide mit akzeptorsubstituierter Arylsulfonsäureeinheit

Sulfonamide

Im Gegensatz zu den untersuchten Arylcarbonsäureamiden, erwiesen sich die Sulfonamide verschiedener aromatischer Diamine bei Erhitzen in Wasser und 2%-iger HCl als stabil, Abbildung 4.12.

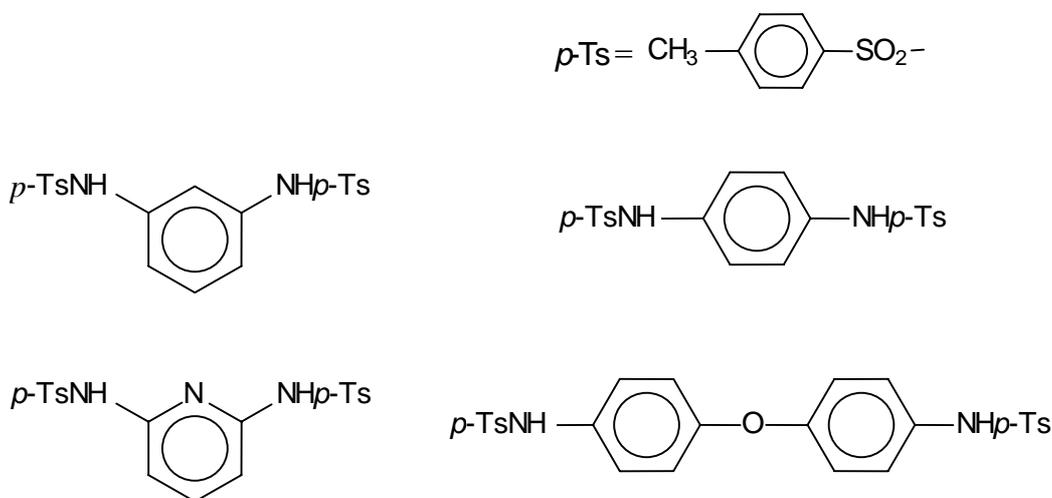


Abb. 4.12: Unter Testbedingungen stabile Sulfonamide

Auch die sulfonsäuregruppenhaltigen Sulfonamide 1, 2 und 4 in Abbildung 4.13 zeigten weder Desulfonierung noch die Spaltung der Sulfonamidbindung. Lediglich beim Bisulfonamid der 2,5-Diaminobenzolsulfonsäure (3) war eine Desulfonierung festzustellen.

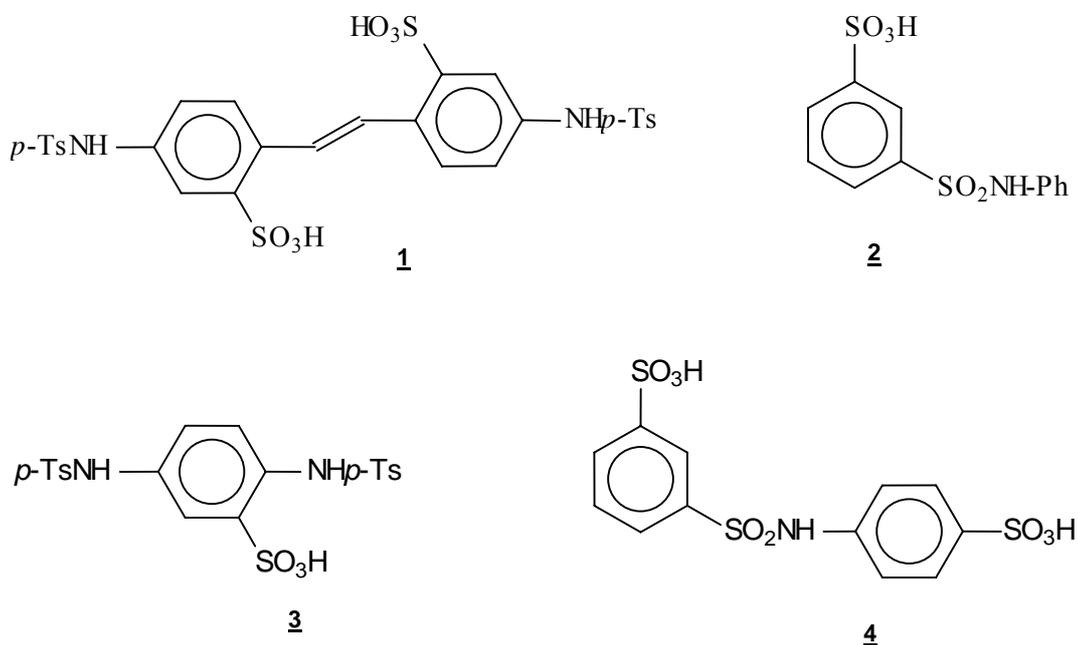


Abb. 4.13: Sulfonsäuregruppenhaltigen Sulfonamide

Polystyrol-p-sulfonsäure

1-2-%ige wässrige Polystyrolsulfonsäure wurde über 168 h bei verschiedenen Temperaturen erhitzt. Die Proben bei 100, 133 und 151°C zeigten keine Hinweise auf eine Desulfonierung. Die ¹H-NMR-Spektren sowie die titrierbare Säurekonzentration blieben unverändert. Nach Erhitzen auf 200°C über 24 h war allerdings eine 30%-ige Zunahme der Säurekonzentration festzustellen.

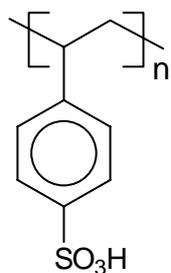


Abb. 4.14: Polystyrol-p-sulfonsäure

Zusammenfassung

Eine Desulfonierung unter den gewählten Testbedingungen (135°C, Zusatz von Wasser oder 0,5 N HCl, 48 bis 168 h) zeigten Verbindungen mit Elektronendonorsubstituenten am sulfonsäuregruppentragenden Ring. In diesem Fall wird durch Erhöhung der Elektronendichte im aromatischen System der Angriff eines Protons im ersten Schritt der Desulfonierung (elektrophile Substitution) begünstigt. Dagegen trat bei Verbindungen mit Elektronenakzeptorsubstituenten unter den o.g. Testbedingungen keine Desulfonierung auf.

Ein Abbau des Polymerrückgrates und damit mangelnde Stabilität der Bindung zwischen den Monomereinheiten war insbesondere bei den untersuchten Aramiden und Imiden festzustellen (Spaltung der Amid- bzw. Imidbindung unter den gewählten Testbedingungen).

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Modelluntersuchungen wurden im Rahmen der Arbeit chemisch stabile sulfonierte Polyethersulfone als protonenleitendes Membranmaterial hergestellt (Abschnitt 5.2).

Das Konzept „Multiblockcopolymerer als protonenleitende Polymermembranen“ wurde darüber hinaus an Polyaramiden als weiteres Untersuchungsmodells getestet (Abschnitt 5.1). Dass Polyaramide unter den Betriebsbedingungen der DMFC nicht dauerhaft stabil sind, war bereits aus den Ergebnissen der Stabilitätsuntersuchungen an Arylcarbonsäureamiden abzuleiten.

5 Copolymere

Am Beispiel von zwei Polymerklassen wird nachfolgend gezeigt, inwieweit Polymermembranen mit Blockcopolymerstruktur eine phasenseparierte Morphologie ausbilden und hinsichtlich DMFC-relevanter Eigenschaften besser geeignet sind, als Polymermembranen, die aus konstitutionsidentischen statistischen Copolymeren mit gleichem Sulfonierungsgrad bestehen. Entsprechende DMFC-relevante Eigenschaften sind insbesondere Protonenleitfähigkeit, Methanolrückhaltung, mechanische und thermische Stabilität.

5.1 $(AB)_m$ -Multiblockcopolymere und statistische Copolymere auf der Basis aromatischer Polyamide

Die Modelluntersuchungen zeigten, dass Arylcarbonsäureamide und daraus schlussfolgernd auch Polyamide unter Betriebsbedingungen der DMFC nicht dauerhaft stabil sind (Stabilitätsuntersuchungen an Polyamiden in Abschnitt 5.1.4.6).

Das Konzept "Multiblockcopolymere als protonenleitende Polymermembranen" sollte aber dennoch an Polyamiden getestet werden, da sie sich vergleichsweise einfach herstellen lassen und ein gut handhabbares Untersuchungsmodell liefern.

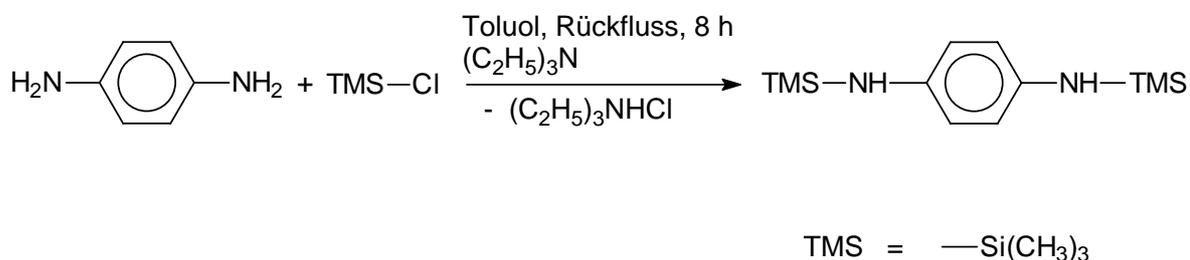
Hinsichtlich der späteren Filmbildungseigenschaften aber auch der Methanolrückhaltung einer Polymermembran können, schlussfolgernd aus den eingesetzten Monomeren keine relevanten Voraussagen getroffen werden, so dass zunächst unterschiedliche unsulfonierte und sulfonierte Homopolymere synthetisiert worden sind. Hierbei kamen verschiedene aromatische Diamin- und Dicarbonsäurederivate, auch Konstitutionsisomere, zum Einsatz. Durch Synthese der Homopolymere konnten die späteren Blocksegmente zunächst unabhängig voneinander charakterisiert werden. Zur Vereinfachung werden unsulfonierte Blöcke nachfolgend als A-Blöcke, sulfonierte Blöcke als B-Blöcke bezeichnet.

A- und B-Blöcke müssen innerhalb der Membran unterschiedliche Funktionen erfüllen. Die nichtleitenden sulfonsäuregruppenfreien A-Blöcke sollten mechanische Stabilität, die sulfonierten B-Blöcke dagegen den Protonentransport realisieren. Beide Blöcke sollten Methanol weitestgehend zurückhalten.

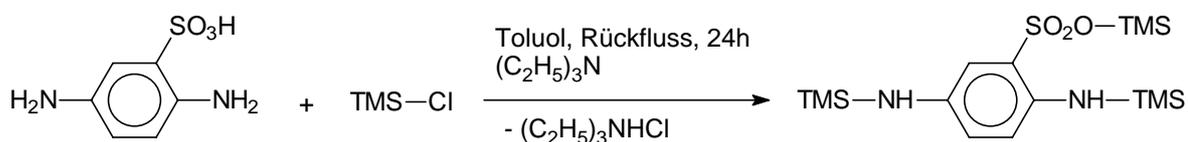
Durch Variation von Blocklängen und Blockanteilen innerhalb der Copolymere sollen die Membraneigenschaften gezielt eingestellt werden.

5.1.1 Synthese der Ausgangsverbindungen

Die zur Synthese der Polyamide verwendeten Diamine wurden zunächst in ihre Trimethylsilylderivate überführt (Gl. 5.1, 5.2).



Gl. 5.1: Allgemeine Reaktionsgleichung der Silylierung unsulfonierter Diamine am Beispiel von 1,4-Diaminobenzol



Gl. 5.2: Allgemeine Reaktionsgleichung der Silylierung sulfonierter Diamine am Beispiel der 2,5-Diaminobenzolsulfonsäure

Hierzu werden den Ansätzen unter Verwendung von trockenem Toluol als Suspensionsmittel jeweils Chlortrimethylsilan als Silylierungsagens und Triethylamin als säurebindendes Mittel zugesetzt. Die Reaktion ist im Falle der unsulfonierten Diamine nach 8 h und im Falle der sulfonierten Diamine nach 24 h Kochen unter Rückfluss beendet. Das Nebenprodukt Trimethylaminhydrochlorid wird mittels Fritte unter Luftausschluss abgetrennt, das Lösemittel am Rotationsverdampfer abgezogen und das jeweilige Rohprodukt durch Vakuumdestillation gereinigt (Abschnitt 7.3).

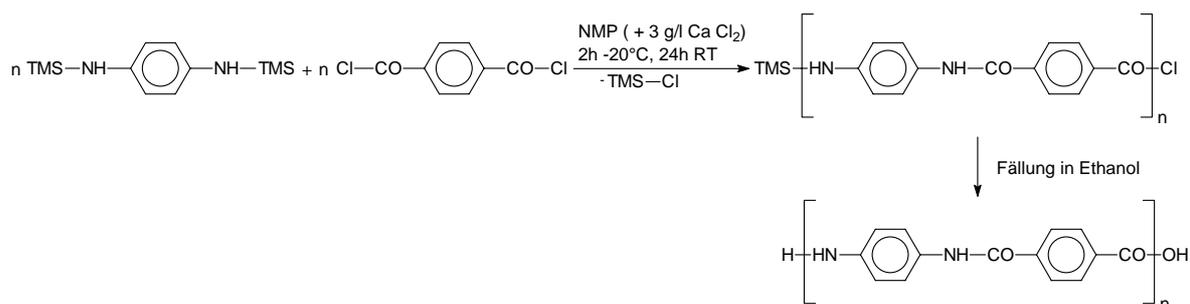
Durch Überführung der Diamine in ihre Trimethylsilylderivate werden die Löslichkeit und die Reaktivität der Monomere deutlich verbessert. Halogentrimethylsilan als Nebenprodukt der Polykondensation ist leichtflüchtig und verursacht keine Nebenreaktionen. Die silylierten Diamine können gut durch Vakuumdestillation gereinigt werden, was wesentlich ist, da die Herstellung von definierten Copolymeren sehr reine Ausgangsverbindungen (Monomereinwaagen mit Genauigkeit 10^{-4} g) erfordert.

Wie Tabelle 7.2 zeigt, werden bei der Silylierung unsulfonierter Diamine deutlich höhere Ausbeuten erreicht, als bei entsprechender Derivatisierung sulfonierter Verbindungen.

5.1.2 Synthese und Charakterisierung der Homopolymere

Unsulfonylierte Homopolymere, A-Blöcke

Bei der Synthese der A-Blöcke nach der Silylmethode werden die sulfonsäuregruppenfreien silylierten Diamine in wasserfreiem 1-Methyl-2-Pyrrolidon (+3g/l CaCl₂) mit den Dicarbonsäurechloriden umgesetzt (Gl. 5.3).



Gl. 5.3: Reaktionsgleichung für die Synthese von Kevlar nach der Silylmethode

Die Reaktionslösung wird hierzu 2 h bei – 20°C und anschließend weitere 24 h bei Raumtemperatur unter Schutzgasatmosphäre gerührt. Nach Abtrennen von CaCl₂ werden die Produkte durch Fällung in Ethanol isoliert (Tabelle 5.1.1, Abschnitt 7.4.1).

Tab. 5.1.1: Übersicht über synthetisierte A-Blöcke, Diamin und Dicarbonsäure wurden im Molverhältnis 1 : 1 eingesetzt

Produkt	Diamin	Dicarbonsäurechlorid	Ausbeute*) [%]
PA-A1	Bis-TMS-1,4 Diaminobenzol	Terephthalsäuredichlorid	85,4
PA-A2	Bis-TMS-1,3 Diaminobenzol	Terephthalsäuredichlorid	98,7
PA-A3	Bis-TMS-1,3 Diaminobenzol	Isophthalsäuredichlorid	99,3
PA-A4	Bis-TMS-1,4 Diaminobenzol	Isophthalsäuredichlorid	91,8
PA-A5	Bis-TMS-4,4' Diaminodiphenylether	Terephthalsäuredichlorid	99,4

*) nach Fällung

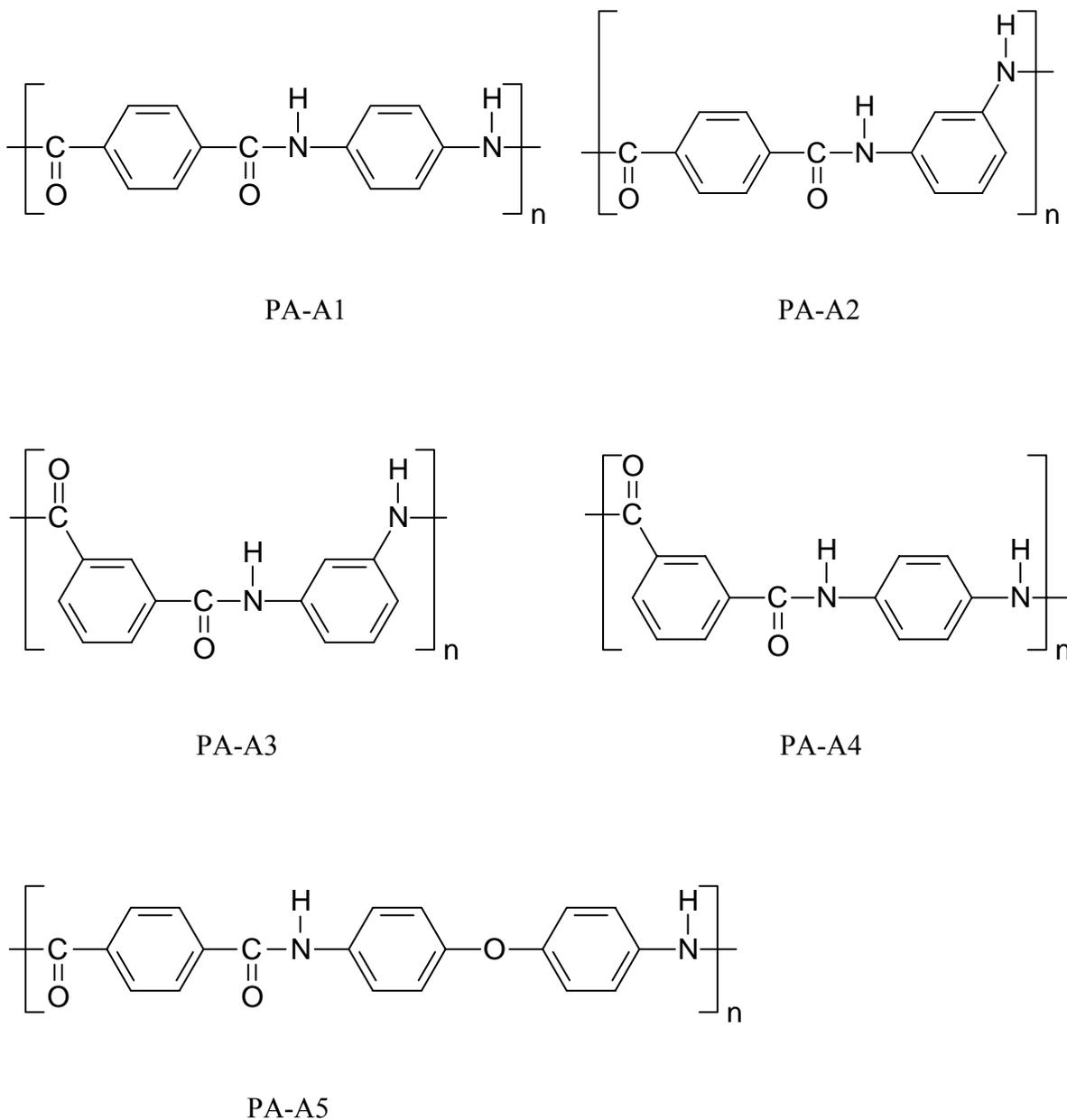


Abb. 5.1.1: Formelübersicht der hergestellten unsulfoierten A – Blöcke

Die Produkte wurden mittels ATR, TG, DSC, Elementaranalyse sowie durch Löseversuche und Viskositätsmessungen charakterisiert. GPC und NMR waren wegen der Unlöslichkeit der Mehrzahl der Proben in den entsprechenden Lösungsmittel(-gemischen) nur eingeschränkt nutzbar. Tabelle 5.1.2 gibt eine Übersicht über die Ergebnisse der Viskositätsmessungen und Löseversuche. In Ermangelung einer $[\eta]$ -M-Beziehung für die verschiedenen Polyamide wurde M_w in Analogie zu Kevlar nach folgender Beziehung aus der ermittelten Grenzviskositätszahl $[\eta]$ (gemessen in 96 %-iger Schwefelsäure, $T = 25^\circ\text{C}$) abgeschätzt:¹¹⁷

$$[\eta] = K \times M_w^a \quad \text{mit } K = 1,09 \times 10^{-5} \text{ und } a = 1,25$$

Die erhaltenen M_w -Werte eignen sich deshalb nur für Relativaussagen, wie den Vergleich verschiedener Polyaramide untereinander.

Tabelle 5.1.2: Inhärente Viskositäten bei 25°C, mittlere Molmassen entsprechend der $[\eta]$ -M Beziehung von Kevlar und Löseverhalten der Produkte PA-A1 – PA-A5 (+ löslich, - unlöslich)

Produkt	η [dl/g]	Löslichkeit der gefällten Produkte in						
	M_w [g/mol]	NMP	NMP +3g/l CaCl ₂	DMAc	DMAc CaCl ₂	DMAc +3g/l LiCl	H ₂ SO ₄ konz.	DMSO
PA-A1	0,87	-	-	-	-	-	+	-
	8.300							
PA-A2	0,65	-	Rückstand	-	+	-	+	-
	6.600							
PA-A3	0,67	+	+	+	+	+	+	+
	6.800							
PA-A4	0,26	-	+	-	+	+	+	-
	3.200							
PA-A5	1,26	-	+	-	+	-	+	-
	11.200							

Unlöslich sind alle Produkte in Ameisensäure, Trifluoressigsäure und Phenol. Die erzielten Kettenlängen sind für PA-A1 – PA-A5 trotz vergleichbarer Synthesebedingungen und Konstitutionsisomerie bei PA-A1 – PA-A4 sehr unterschiedlich. Als unsulfonierte Blocksegmente in den Multiblockcopolymeren sollten die Produkte mit den höheren Molmassen PA-A1, PA-A3 und PA-A5 favorisiert werden.

Zeitliche Verfolgung des Kettenaufbaus

Am Beispiel der Synthese von Homopolymer PA-A3 wurde der Kettenaufbau kinetisch verfolgt. Damit sollte in erster Linie der Zusammenhang zwischen der Polydispersität und der Reaktionszeit bestimmt werden. Eine enge Molekulargewichtsverteilung innerhalb der

Blöcke ist eine Voraussetzung für die angestrebte Phasenseparation in den Blockcopolymeren.

Die Synthese wurde im Kryostat bei einer Temperatur von -20°C durchgeführt. Die dem Reaktionsansatz in zeitlichen Abständen entnommenen Proben wurden in Ethanol gefällt und mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) untersucht. Als GPC-Standards wurden Polyvinylpyrrolidone verschiedener Molmassen verwendet. Die erhaltenen M_n - und M_w -Werte sind deshalb wiederum nur für Relativaussagen geeignet. Wie auch die nachfolgenden Ergebnisse noch zeigen werden, sind die GPC-Werte in der Regel deutlich höher, als die aus den Viskositäten abgeschätzten Molmassen.

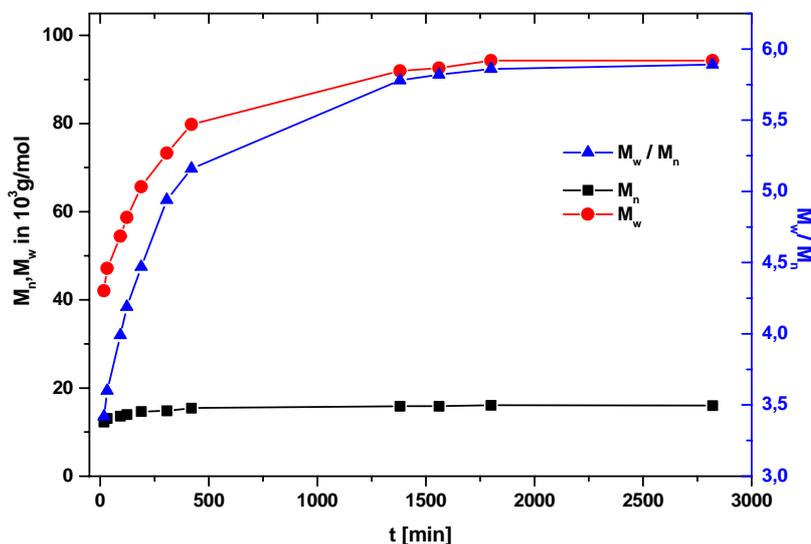


Abb. 5.1.2: Zeitabhängigkeit von M_n , M_w und M_w/M_n bei der Kettenaufbaureaktion von Homopolymer PA-A3;

Die Bestimmung des Molekulargewichtes erfolgte von ausgefällten Proben.

Aus Abbildung 5.1.2 wird ersichtlich, dass sich das Zahlenmittel M_n nach kurzer Reaktionszeit nur noch unwesentlich ändert, während das Gewichtsmittel M_w über lange Zeit kontinuierlich zunimmt. Dadurch bedingt, nimmt die Molekulargewichtsverteilung (M_w/M_n) mit der Zeit vergleichsweise stark zu, die Einheitlichkeit des Produktes nimmt ab, was im Sinne der Anwendungsorientierung nicht erwünscht ist. Als Ursache für diesen Befund wird einerseits die Zunahme der Viskosität in der Reaktionslösung mit fortschreitender Reaktionszeit diskutiert. Infolge ansteigender Viskosität sollten sich zunehmend Unterschiede bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit beim Wachstum der einzelnen Ketten ergeben. Der Befund spricht damit v.a. für eine kinetische Hemmung der

Reaktion. Die sehr breite Molekulargewichtsverteilung kann darüber hinaus ein Hinweis auf Nebenreaktionen (Verzweigung, Pfropfung) sein.

Die Ergebnisse spiegeln die tatsächlichen Verhältnisse in der Reaktionslösung nur annähernd wider, da sie mit gefällten, d.h. mit fraktionierten Proben erzielt wurden. Im Fällungsmittel lösliche Anteile blieben unberücksichtigt. Um ein Produkt PA-A3 mit möglichst enger Molekulargewichtsverteilung zu erhalten, sollten vergleichsweise kurze Reaktionszeiten favorisiert werden.

Variation der Blocklänge und Endgruppenfunktionalisierung (Terminierung)

Wie nachfolgend gezeigt wird, können die Blocklängen sowie die Terminierung der Endgruppen über das Molverhältnis der eingesetzten Ausgangsstoffe variiert werden.

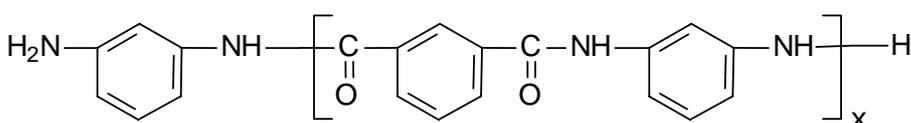
Tab. 5.1.3: Theoretische Blocklänge und Terminierung in Abhängigkeit vom Molverhältnis der eingesetzten Ausgangsstoffe für PA-A3

Blocklänge x	n Diamin : n Dicarbonsäure bei NH₂-Terminierung	n Diamin : n Dicarbonsäure bei COOH-Terminierung
5	6 : 5	5 : 6
15	16 : 15	15 : 16
25	26 : 25	25 : 26

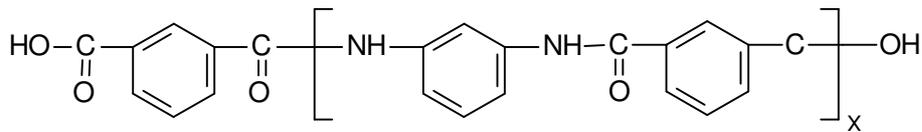
Entsprechend Tabelle 5.1.3 wurden aus Isophthalsäuredichlorid und silyliertem 1,3-Diaminobenzol (PA-A3) je 3 NH₂-terminierte und 3 COOH-terminierte Produkte mit den theoretischen Blocklängen 5, 15 und 25 hergestellt. Die Reaktionen sind jeweils unter den in Gleichung 5.3 angegebenen Bedingungen durchgeführt worden.

NH₂-Terminierung, $x = 5, 15, 25$

(Die Aminoendgruppen werden durch Hydrolyse der –NH-TMS-Bindung im Fällungsmittel freigesetzt.)



COOH–Terminierung, $x = 5, 15, 25$



Die Produkte sind mittels Viskosimetrie und GPC charakterisiert worden. M_w wurde wie o.g. über die $[\eta]$ - M -Beziehung von Kevlar errechnet. Die GPC–Werte basieren auf Polyvinylpyrrolidon–Standards.

Sämtliche Daten sind den Tabellen 5.1.4 und 5.1.5 zu entnehmen.

Tab. 5.1.4: M_n theor., M_n GPC, M_w GPC in g/mol sowie η und M_w bei NH_2 –terminierten Produkten von PA-A3 mit theoretischen Blocklängen von 5, 15, 25

Blocklänge theoretisch	NH ₂ –Terminierung				
	M_n theor. [g/mol]	M_n GPC [g/mol]	M_w GPC [g/mol]	η [dl/g]	M_w [g/mol] errechnet aus η
5	1.299	9.750	21.200	0,20	2.580
15	3.682	11.600	27.050	0,25	3.080
25	6.064	12.850	31.150	0,28	3.370

Tab. 5.1.5: M_n theor., M_n GPC, M_w GPC in g / mol sowie η und M_w bei COOH–terminierten Produkten von PA-A3 mit theoretischen Blocklängen von 5 , 15 , 25

Blocklänge theoretisch	COOH–Terminierung				
	M_n theor. [g/mol]	M_n GPC [g/mol]	M_w GPC [g/mol]	η [dl/g]	M_w [g/mol] errechnet aus η
5	1.357	4.200	15.600	0,25	3.080
15	3.740	4.050	19.650	0,30	3.560
25	6.122	9.400	34.200	0,38	4.300

Die Ergebnisse zeigen tendenziell die erwartete Zunahme der Molmassen, wobei die theoretischen Molmassen nur bei den beiden Proben mit der Blocklänge 15 annähernd erreicht werden.

Bei den 2 Proben der theoretischen Blocklänge 5 war zu erwarten, dass eine höhere Anzahl kurzkettiger Oligomere im Fällungsmittel Ethanol gelöst bleibt und damit nicht erfasst wird. Das kann als wesentliche Ursache für entsprechende Abweichungen zwischen theoretischer und analytisch ermittelter Kettenlänge bei diesen Proben diskutiert werden.

Neben den durch GPC und Viskositätsmessungen ermittelten Relativwerten für M_w und M_n wurden entsprechende Absolutwerte durch Titration der Endgruppen (-NH₂, -COOH) ermittelt.

Eine Bestimmung durch Säure-Base-Rücktitration mit Phenolphthalein als Indikator bei Vorlage des Polyamids als Feststoff in Aqua dest. führte nicht zu reproduzierbaren Ergebnissen. Die Proben müssen in gelöster Form vorliegen, als Lösemittel eignet sich Dimethylacetamid. Vor der Titration wurden die Polymerlösungen im Falle der NH₂-Bestimmung mit einem Überschuss Salzsäure (Lösung in Isopropanol), im Falle der COOH-Bestimmung mit einem Überschuss Kaliumhydroxid (ebenfalls Lösung in Isopropanol) versetzt. Die Lösungen wurden 12 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Lauge bzw. Säure rücktitriert. Der Blindwert des reinen DMAc ist analog bestimmt worden.

Tab. 5.1.6: Theoretische Blocklängen (5, 15, 25), M_n und Endgruppenkonzentrationen für N- und C-terminierte Proben von PA-A3 im Vergleich mit entsprechenden Daten aus der Titration

Probe	$M_{n,theor.}$ (g/mol)	Endgruppen- konzentration berechnet [mmol/g]	Endgruppen- konzentration titriert [mmol/g]	M_n (g/mol) berechnet aus Titration	Blocklänge berechnet aus Titration
N 5	1.299	1,54	1,39	1.400	5,6
N 15	3.682	0,54	0,46	4.300	17,8
N 25	6.064	0,33	0,30	6.700	27,5
C 5	1.357	1,47	0,52	3.800	15,4
C 15	3.740	0,54	0,52	3.800	15,4
C 25	6.122	0,33	0,30	6.600	27,3

In Tabelle 5.1.6 sind die theoretischen Endgruppenkonzentrationen den experimentell durch Titration ermittelten Werten gegenübergestellt. Wie die Ergebnisse zeigen, liegen die experimentell bestimmten Konzentrationen in allen Fällen unter den erwarteten theoretischen Konzentrationen kommen diesen aber vergleichsweise nahe. Als wesentliche Ursache dafür wird auch hier das Fehlen sehr kurzer Ketten diskutiert, die bei der Fällung der Produkte kolloidal in Lösung bleiben. Die aus den titrierten Endgruppenkonzentrationen errechneten Molmassen und Blocklängen sind damit höher als die entsprechenden theoretischen Werte. Mit Ausnahme der Probe C 5 werden im Vergleich zu den theoretischen um 0,4 – 2,8 Einheiten höhere Blocklängen ermittelt. Die Titration der Endgruppenkonzentrationen erwies sich im Gegensatz zur GPC als eine sehr gute Methode zur Überprüfung der Blocklängen von unsulfoierten Blocksegmenten.

Sulfonierte Homopolymere, B-Blöcke

Als Alternative zur Nachsulfonierung fertiger Polymere sollen die Sulfonsäuregruppen durch die Verwendung sulfonsäuregruppentragender Monomereinheiten eingeführt werden. Die Vorteile, die von dieser Herangehensweise erwartet werden, wie exaktes Einstellen des Sulfonierungsgrades, räumliche Lokalisierung der Sulfonsäuregruppen in den B-Blöcken und dadurch potentielle Möglichkeit für Phasenseparation und Clusterbildung, sind in Kapitel 3 bereits erörtert worden.

Mit 2.5- und 2.4-Diaminobenzolsulfonsäure wurden zwei konstitutionsisomere sulfonierte Diamine als Monomerbausteine ausgewählt, die aufgrund der bereits genannten Vorteile ebenfalls in die Trimethylsilylderivate überführt wurden (Gl. 5.2).

Als Baustein mit Bindung der Sulfonsäuregruppe an den aromatischen Kern einer Dicarbonsäure ist 5-Sulfoisophthalsäuretrichlorid eingesetzt worden. Um die Sulfonsäuregruppe als protonenleitende Gruppe zu erhalten, muss die Reaktion der Sulfonsäurechloridgruppe des 5-Sulfoisophthalsäuretrichlorides mit Aminogruppen unter Bildung von Sulfonamiden verhindert werden.

Für einen nucleophilen Angriff der aromatischen Aminogruppe verfügen die Carbonylfunktionen des 5-Sulfoisophthalsäuretrichlorides über eine höhere Reaktivität als die carbonylanaloge Sulfongruppe des Sulfonsäurechlorids. Wie in Abbildung 5.1.3 an Hand mesomerer Grenzstrukturen verdeutlicht wird, stellen zwar Schwefel als auch Kohlenstoff jeweils das Zentrum mit der geringsten π -Elektronendichte innerhalb ihrer funktionellen Gruppen dar. Die Sulfoneinheit kann sich aber über eine größere innere

Mesomerie besser stabilisieren. Aus diesem Grund reagieren unter den konkreten Bedingungen (Umsetzung bei -20°C bzw. Raumtemperatur) ausschließlich die Acylchloride des Isophthalsäurederivates unter Amidbildung. Die Sulfonamidbildung kann dagegen erst bei deutlich erhöhten Temperaturen beobachtet werden.

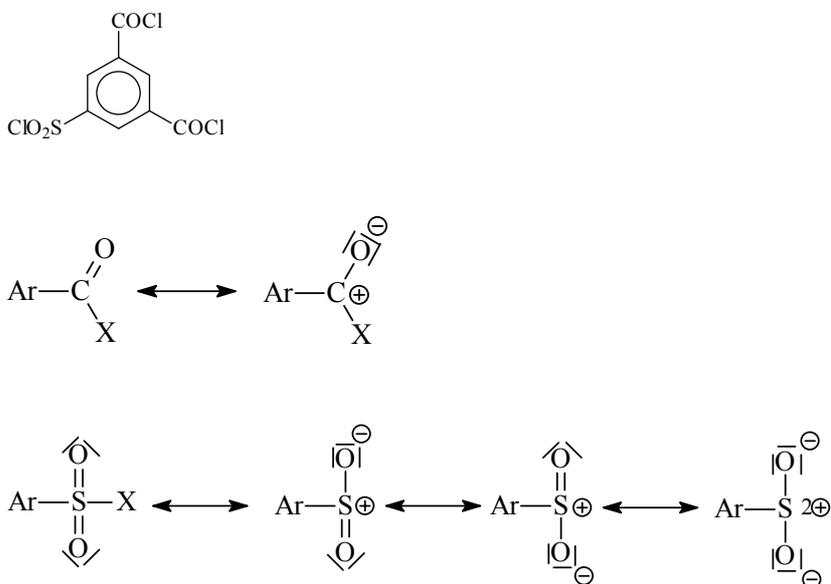
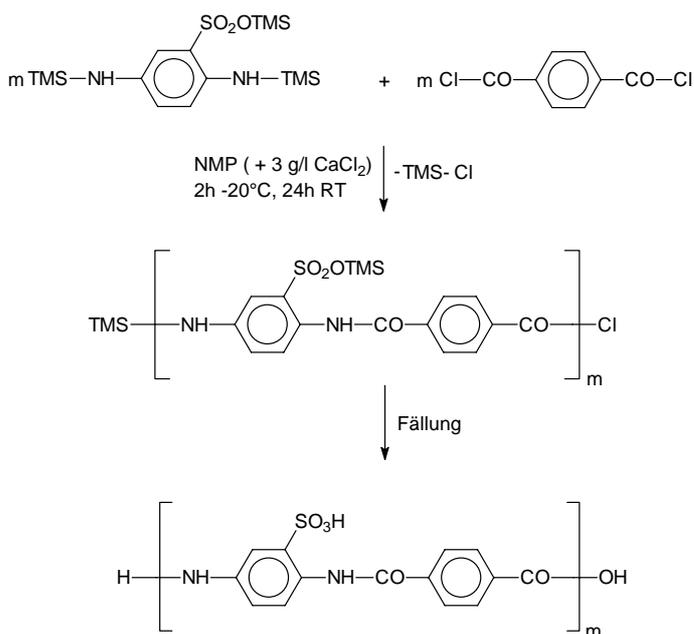
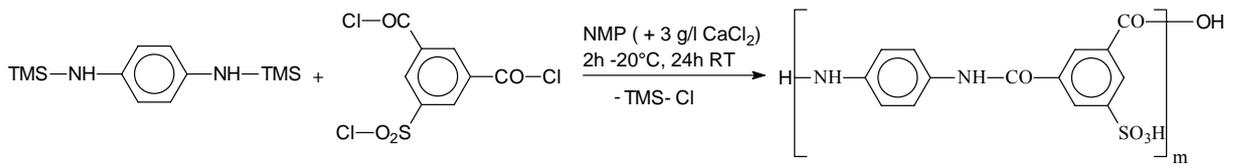


Abb. 5.1.3: Formel von 5-Sulfoisophthalsäuretrichlorid sowie mesomere Grenzstrukturen der Säurechloridfunktionen

Die sulfonierten Homopolymere wurden ebenfalls nach der „Silylmethode“ hergestellt (Abschnitt 7.4).



Gl. 5.4:
Synthese des sulfonierten
Homopolymers PA-B1



Gl. 5.5: Reaktionsgleichung für die Synthese von PA-B3 (Reaktionsprodukt nach Fällung)

Tab. 5.1.7: Übersicht über synthetisierte B-Blöcke, Diamin und Dicarbonsäure wurden im Molverhältnis 1 : 1 eingesetzt

Produkt	Diamin	Dicarbonsäurechlorid	Ausbeute [%]
PA-B1	Tris-TMS-2.5-Diaminobenzolsulfonsäure	Terephthalsäuredichlorid	99,5
PA-B2	Tris-TMS-2.4-Diaminobenzolsulfonsäure	Terephthalsäuredichlorid	94,7
PA-B3	Bis-TMS-1.4-Diaminobenzol	5-Sulfoisophthalsäuretrichlorid	95,2
PA-B4	Bis-TMS-1.3-Diaminobenzol	5-Sulfoisophthalsäuretrichlorid	99,3

In Tabelle 5.1.8 sind die Ergebnisse der Viskositätsmessungen, die nach der $[\eta]$ -M-Beziehung von Kevlar berechneten M_w und die Ergebnisse der Löseversuche zusammengestellt.

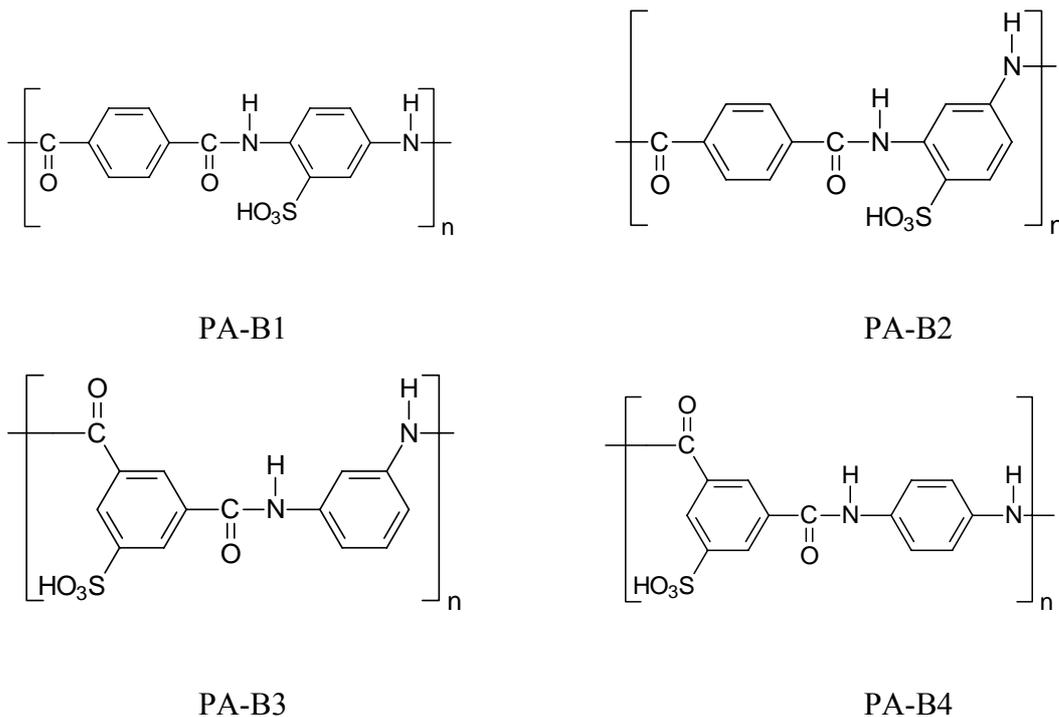


Abb. 5.1.4: Formelübersicht der hergestellten B-Blöcke

Tab. 5.1.8: Inhärente Viskositäten bei 25°C (gemessen in konz. H₂SO₄), mittlere Molmassen entsprechend der [η]-M-Beziehung von Kevlar und Löseverhalten der Produkte PA-B1 – PA-B4 (+ löslich, - unlöslich)

Produkt	η [dl/g]	Löslichkeit in						
	M _w [g/mol]	NMP	NMP +3g/lCaCl ₂	DMAc	DMAc +CaCl ₂	DMAc +3g/l LiCl	H ₂ SO ₄ konz.	DMSO
PA-B1	1,20	-	+	-	+	+	+	+
	10.800							
PA-B2	0,22	+	+	Rückst.	Rückst.	Rückst.	+	+
	2.800							
PA-B3	0,19	Rückst.	Rückst.	Rückst.	Rückst.	Rückst.	+	+
	2.500							
PA-B4	0,13	Rückst.	+	Rückst.	+	+	+	+
	1.800							

Bei den Umsetzungen von 5-Sulfoisophthalsäuretrichlorid mit 1,3- und 1,4-Diaminobenzol werden nur relativ niedrige Kettenlängen erreicht (PA-B3, PA-B4).

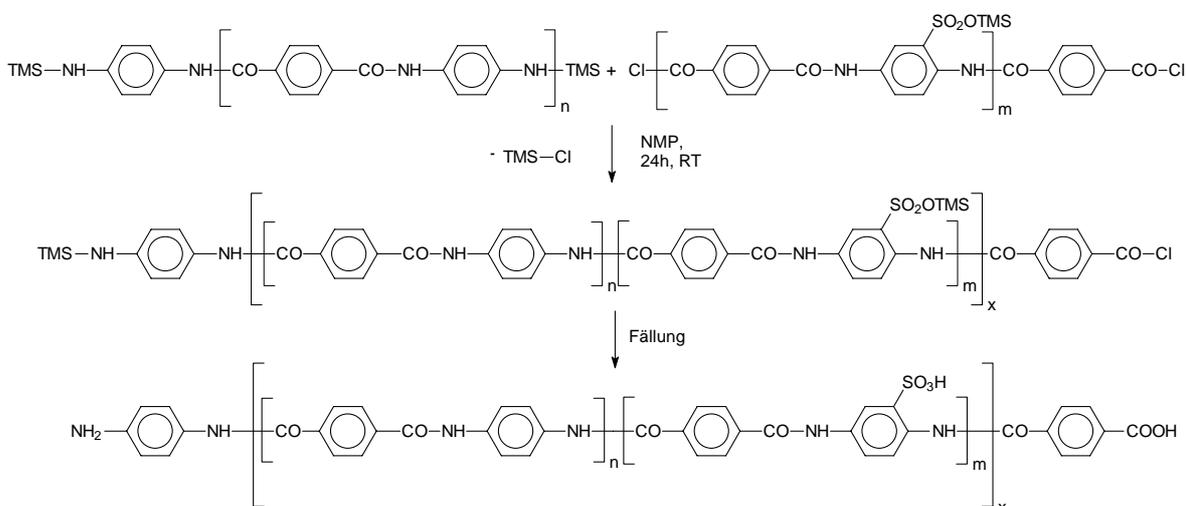
Ferner unterscheiden sich die Konstitutionsisomere der Diaminobenzolsulfonsäure (2,4; 2,5), jeweils mit Terephthalsäuredichlorid unter vergleichbaren Bedingungen umgesetzt, signifikant hinsichtlich Kettenlängen und Ausbeuten. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wird zur Synthese der B-Blocksegmente bevorzugt 2,5 –Diaminobenzolsulfonsäure als sulfonierte Monomereinheit eingesetzt.

Von PA-B1 wurden 3 N-terminierte Verbindungen mit den theoretischen Blocklängen 5, 15 bzw. 25 hergestellt. Eine Reaktionskontrolle analog zu den A-Blöcken durch Bestimmung der Aminoendgruppen mittels Rücktitration führte im Falle der B-Blöcke nicht zu sinnvollen Ergebnissen.

C-terminierte Blöcke wurden nicht untersucht, da bei längeren Blöcken der Anteil von Carbonsäureendgruppen gegenüber den Sulfonsäuregruppen nur gering ist und Fehler bei der Methode darüber hinaus berücksichtigt werden müssen. Wie später noch gezeigt wird, lässt sich zumindestens der Anteil sulfonierter Blöcke im Blockcopolymer mittels NMR-Spektroskopie abschätzen.

5.1.3 Synthese und Charakterisierung von Blockcopolyamiden

Die in den Abbildungen 5.1.1 und 5.1.4 dargestellten Blöcke lassen sich zu Blockcopolymeren zusammensetzen (Gl. 5.6).



Gl. 5.6: Synthese des Blockcopolymers $[[\text{PA-A1}]_n - [\text{PA-B1}]_m]_x$

Als Voraussetzung für die Copolymerisation müssen die erhaltenen Blocksegmente über reaktive, entgegengesetzt terminierte Endgruppen verfügen. Es wurden unsulfonierte A-Blöcke mit silylierten Aminoendgruppen (N-terminiert) und sulfonierte B-Blöcke mit Säurechloridendgruppen (C-terminiert) zeitgleich hergestellt. Die Blöcke sind nicht aus den jeweiligen Reaktionslösungen isoliert worden, so dass durch Vereinigung beider Lösungen die Blockcopolymerisation unmittelbar angeschlossen werden konnte. Die Produkte wurden analog der Homopolymere durch Ausfällen aus Ethanol isoliert (Abschnitt 7.4.1). Dadurch kommt es zur Hydrolyse der N-TMS-Bindung bzw. des Säurechlorides und damit zur Freisetzung der Endgruppen.

Entsprechend dem o.g. Vergleich der verschiedenen Oligomere bzw. Homopolymere sind als unsulfonierte sowie sulfonierte Einheiten insbesondere Blocksegmente vom Typ PA-A1 und PA-A5 sowie PA-B1 favorisiert worden (Abbildung 5.1.1 sowie 5.1.4).

Aufgrund der unterschiedlichen Funktionen der Blöcke A und B werden die Membraneigenschaften der Blockcopolymeren wesentlich vom Verhältnis der Blocklängen n/m bestimmt. Bei längeren A-Blöcken und vergleichsweise kurzen B-Blöcken sind gute mechanische Eigenschaften jedoch geringe Protonenleitfähigkeiten zu erwarten. Die Möglichkeit, die Membraneigenschaften über das Verhältnis der Blocklängen n und m zu variieren, wird nachfolgend am Beispiel des Blockcopolymers $[\text{PA-A5}]_n - [\text{PA-B1}]_m$

gezeigt, Abbildung 5.1.5. In die Untersuchungen wurden auch die Homopolymere PA-A5 und PA-B1 einbezogen.

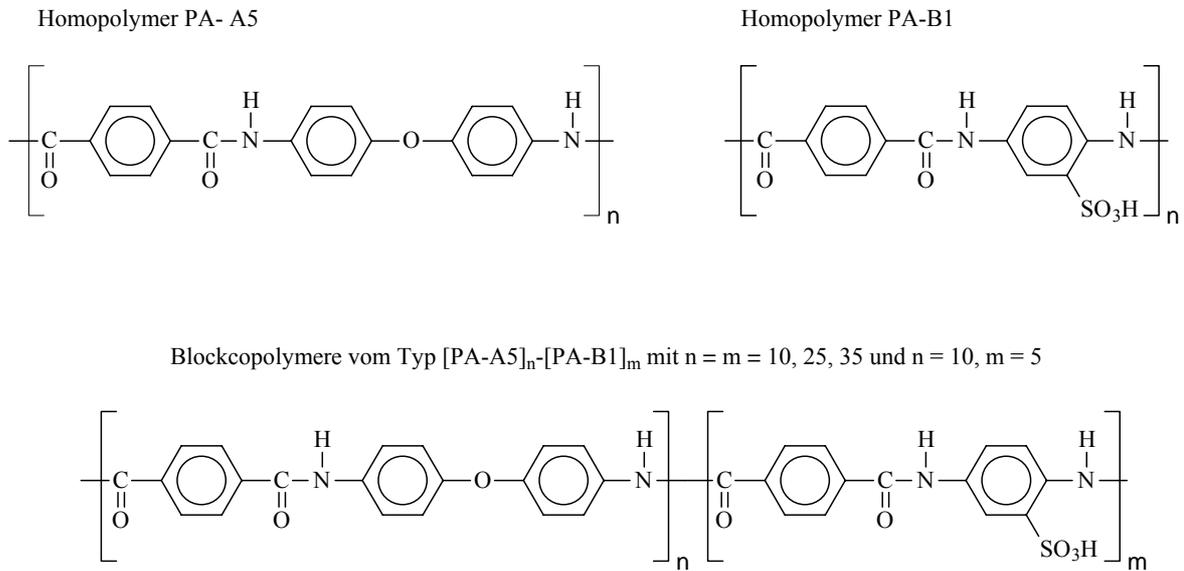


Abb. 5.1.5: Strukturformel der Homopolymere PA-A5 und PA-B1 sowie von $[\text{PA-A5}]_n-[\text{PA-B1}]_m$ als Untersuchungsmodell zur Variierbarkeit der Membraneigenschaften über das Verhältnis der Blocklängen n und m

Synthetisiert wurden Blockcopolymer mit unterschiedlichen mittleren theoretischen Blocklängen $[\text{PA-A5}]_{10}-[\text{PA-B1}]_{10}$, $[\text{PA-A5}]_{20}-[\text{PA-B1}]_{20}$ sowie $[\text{PA-A5}]_{35}-[\text{PA-B1}]_{35}$, aber gleichen theoretischen Sulfonierungsgraden von 20% im Gesamtpolymer und 50% im sulfonierten B-Block. Der Sulfonierungsgrad ergibt sich aus der Anzahl Sulfonsäuregruppen je Aromateneinheit in der Wiederholungseinheit des Polymeren.

Darüber hinaus wurden ein statistisches Copolymer und ein 1:1 Blend aus den jeweiligen Homopolymeren analog den Blockcopolymeren $[\text{PA-A5}]_n-[\text{PA-B1}]_m$ ($n = m$) mit 20% Sulfonierung sowie ein Blockcopolymer mit unterschiedlichen Blocklängen ($[\text{PA-A5}]_{10}-[\text{PA-B1}]_5$) mit einem Gesamtsulfonierungsgrad von 12,5% für vergleichende Untersuchungen hergestellt.

Die aus den inhärenten Viskositäten ermittelten Molmassen der Materialien sind der Tabelle 5.1.9 zu entnehmen. Die Molmassen waren in jedem Falle ausreichend, um mechanisch stabile Membranen herzustellen.

Tab. 5.1.9: Inhärente Viskositäten $\eta_{inh.}$ und daraus errechnete Molekulargewichte der Polyaramidproben sowie die abgeschätzte mittlere Anzahl der Blöcke bzw. die Zahl der Wiederholungseinheiten (W)

Probe ^{a)}	$\eta_{inh.}$ [dl/g] ^{b)}	M_w [g/mol] errechnet	W	Abgeschätzte mittlere Anzahl der Blöcke
[PA-A5] ₁₀ -[PA-B1] ₁₀	2,14	17.200	-	3
[PA-A5] ₁₀ -[PA-B1] ₅	2,11	17.000	-	5
[PA-A5] ₂₀ -[PA-B1] ₂₀	1,66	14.000	-	3
[PA-A5] ₃₅ -[PA-B1] ₃₅	2,19	17.500	-	2
Statistisches Copolymer	2,66	20.400	32	-

a) Die Indizes geben die mittlere Blocklänge der zur Blockcopolymerisation eingesetzten Oligomere an

b) Messung in H₂SO₄ (konz.) bei 30°C, Berechnung nach der η -M-Beziehung von Kevlar mit $K = 1,09 \times 10^{-5}$; $a = 1,25$

Die Anwendung weiterer Methoden zur Bestimmung der Molekulargewichte der Polyaramidproben wie beispielsweise GPC-Messungen waren nicht möglich, da die ausgefällten Proben, insbesondere die Blockcopolymere mit Blocklängen > 10, nach dem Ausfällen aus der Reaktionslösung nicht mehr in aprotischen dipolaren Lösungsmitteln wie NMP, DMAc oder DMSO löslich waren.

Auch der Zusatz von Salzen wie beispielsweise LiCl oder CaCl₂, die ein Aufbrechen der Wasserstoffbrückenbindungen bewirken, führte in den meisten Fällen nur zu stark gequollenen Polymerproben. Ein Vergleich der inhärenten Viskositäten der Blockcopolymere mit den Werten der Einzelblöcke zeigt, dass die Herstellung der Blockcopolymere nach der beschriebenen Methode erfolgreich war.

NMR-Untersuchungen

Mit dem Ziel, präzise Aussagen zur Zusammensetzung der Copolymere zu erhalten, wurden von den Homopolymeren PA-A5 und PA-B1, dem Blockcopolymer [PA-A5]₁₀-[PA-B1]₁₀ sowie vom statistischen Copolymer ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren aufgenommen. Auf Grund der Unlöslichkeit einiger Proben in gängigen NMR-Lösemitteln wurde deuterierte Trifluormethansulfonsäure als Solvens verwendet.

Abbildung 5.1.6 zeigt, dass die Peaks der aromatischen Protonen aller Monomereinheiten sehr nahe beieinander liegen bzw. sich stark überlappen. Lediglich das Signal der Protonen in ortho-Stellung zum Stickstoff des Diaminodiphenyletherbausteins (b) ($\delta = 7,05$ ppm) liegt außerhalb dieses Bereiches und kann somit zu einer quantitativen Auswertung der Spektren genutzt werden. Der Peak (c) der „Etherprotonen“ dieser Struktureinheit ($\delta = 6,7$ ppm) erscheint mit sehr geringer Intensität, was auf einen Protonen-Deuterium-Austausch mit dem Lösungsmittel hinweist. Hieraus lässt sich schlussfolgern, dass diese Position am Etherbaustein als Sulfonierungsstelle, sofern eine Nachsulfonierung angestrebt wird, nicht geeignet ist, da die Desulfonierung nach dem gleichen Mechanismus erfolgt wie der Deuterium-Protonenaustausch. Die Protonenpeaks der Terephthalsäureeinheiten (a'), die mit der Diaminobenzolsulfonsäure (2,5-DABSA) verknüpft sind, weisen eine große Tieffeldverschiebung im Vergleich zu den Peaks der Terephthalsäureprotonen in den unsulfonierten Blöcken auf. Die Signale dieser Struktureinheit sind jedoch von den Signalen der 2,5-DABSA-Protonen überlagert, so dass auch hier keine Möglichkeit der quantitativen Auswertung besteht.

Die Zusammensetzung der Blockcopolymeren bzw. der Anteil der sulfonierten Einheiten (PA-B1) lässt sich jedoch aus den Integralen des Peaks (b) und der Peaks (a, a', d, e, f) in Abbildung 5.1.6 nach folgender Gleichung abschätzen. Das Integral von Peak (b) entspricht dabei vier Protonen.

$$\frac{I(a, a', d, e, f) - I(b)}{7} = A(B1)$$

Unabhängig von der theoretischen Zusammensetzung der Blockcopolymeren bzw. des statistischen Copolymers ergibt sich für die Blockcopolymeren [PA-A5]₁₀-[PA-B1]₁₀, [PA-A5]₂₀-[PA-B1]₂₀, [PA-A5]₃₅-[PA-B1]₃₅ sowie das statistische Copolymer nach dieser Gleichung ein nahezu konstanter Anteil sulfonierter Einheiten von etwa 13,6% (theor. 20%) im Gesamtpolymer bzw. für das Blockcopolymer ([PA-A5]₁₀-[PA-B1]₅) ein Anteil sulfonierter Einheiten von 8,5% (theoretisch 12,5%) im Gesamtpolymer. Bei der Aufarbeitung der Polymere bleiben Polymerketten mit einem hohen Sulfonierungsgrad und geringem Molekulargewicht im Fällungsmittel Ethanol gelöst, was als wesentliche Ursache für diesen Befund diskutiert wird.

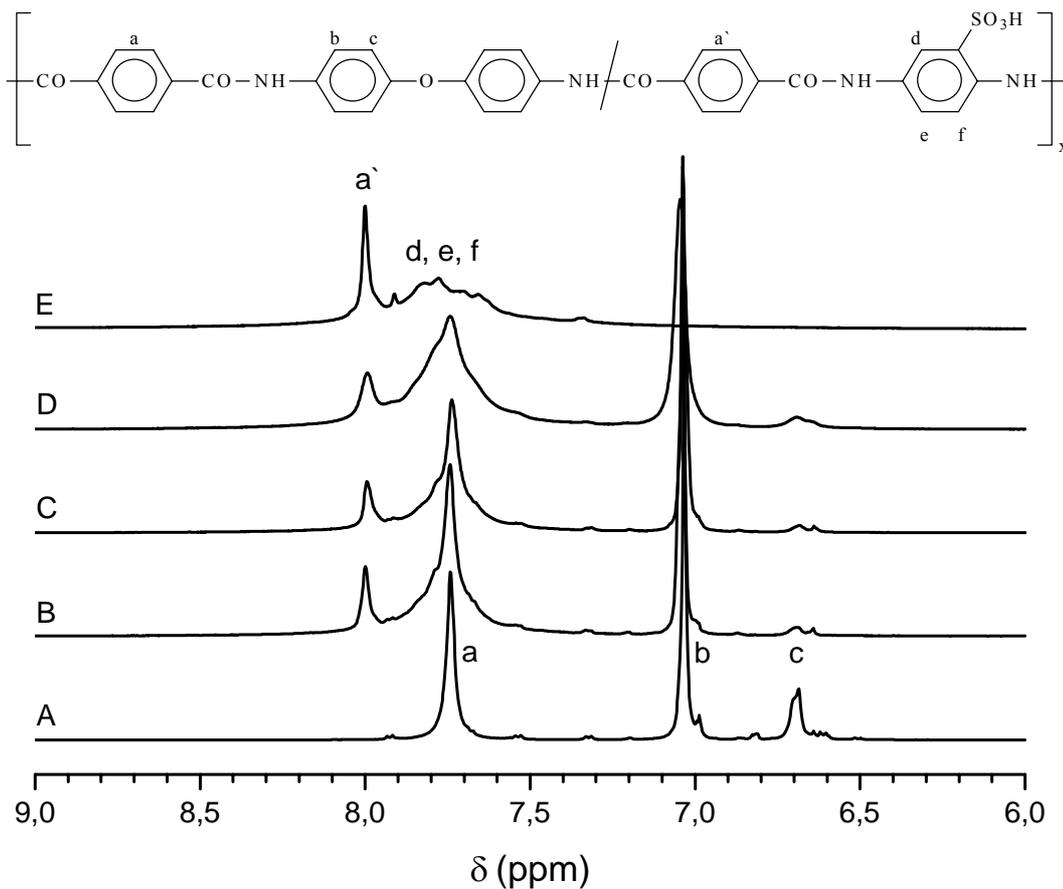


Abb. 5.1.6: Ausschnitt aus ^1H -NMR-Spektren von Homopolymeren und Copolymeren, gemessen in Trifluormethansulfonsäure;
 A) Homopolymer PA-A5;
 B) Blockcopolymer $[\text{PA-A5}]_{10}\text{-}[\text{PA-B1}]_5$;
 C) Blockcopolymer $[\text{PA-A5}]_{10}\text{-}[\text{PA-B1}]_{10}$;
 D) statistisches Copolymer;
 E) Homopolymer PA-B1

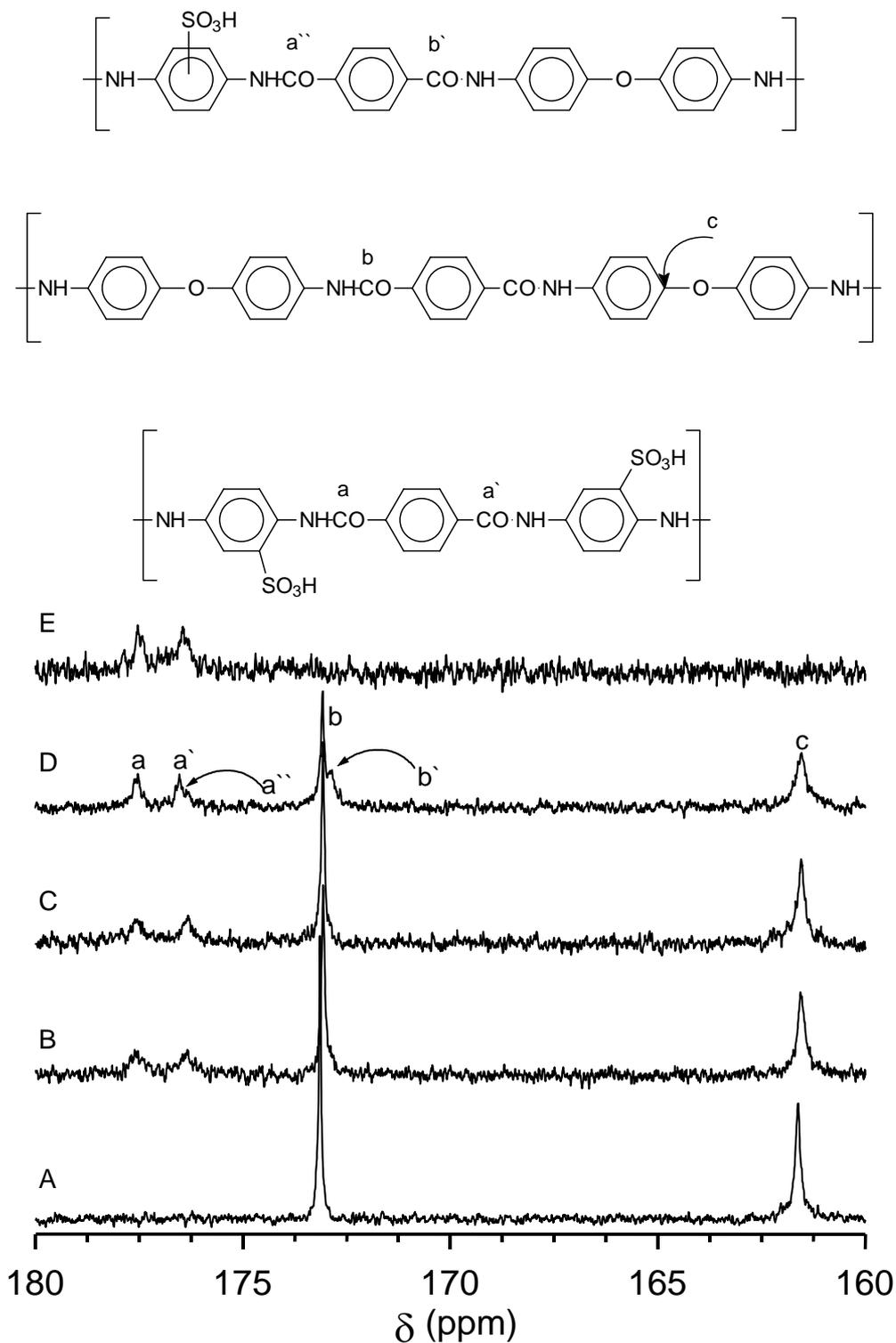


Abb. 5.1.7: Ausschnitt aus ^{13}C -NMR-Spektren von Homopolymeren und Copolymeren gemessen in Trifluormethansulfonsäure;
 A) Homopolymer PA-A5;
 B) Blockcopolymer $[\text{PA-A5}]_{10}-[\text{PA-B1}]_5$;
 C) Blockcopolymer $[\text{PA-A5}]_{10}-[\text{PA-B1}]_{10}$;
 D) statistisches Copolymer;
 E) Homopolymer PA-B1

Signifikant an den ^{13}C -NMR-Spektren der Polyamide (Abbildung 5.1.7) ist die Aufspaltung des Signals (a,a') der mit dem 2,5-DABSA-Baustein verbundenen Carbonyleinheiten, entsprechend der Stellung zur Sulfonsäuregruppe der 2,5-DABSA-Einheit. Ferner sind diese Peaks im Vergleich zum Carbonylpeak (b) der unsulfonierten Wiederholungseinheit relativ breit. Obwohl die ^{13}C -NMR ein empfindliches Instrument für den Nachweis unterschiedlicher Sequenzen in Copolymeren ist ¹¹⁸, konnte ein eindeutiger Nachweis der reaktiven Verknüpfung der Blöcke PA-A5 und PA-B1 in den Blockcopolymeren nicht geführt werden. Lediglich im Spektrum des statistischen Copolymers ist eine deutliche Aufspaltung des Carbonylpeaks der unsulfonierten Wiederholungseinheit erkennbar, die auf eine heterogene Diade hinweist. Der Nachweis der reaktiven Kopplung der Blöcke sollte somit zwar prinzipiell möglich sein, wird aber durch die geringe Anzahl der Verknüpfungen in den Blockcopolymeren erschwert. Die Schulter an der linken Flanke des Carbonylpeaks (b) in den Spektren B und C basiert möglicherweise auf den Verknüpfungsstellen der A- und B-Blöcke in den entsprechenden Polymeren.

5.1.4 Charakterisierung der Membranen

Für Polyamide sind starke Wechselwirkungen zwischen Amidbindung und Phenylring bekannt, die zur Bildung teilkristalliner Strukturen in diesen Polymeren führen. Bspw. wird in Poly-p-phenylterephthalamid (PA-A1) eine Koplanarität von Amidbindung und Phenylring innerhalb des Moleküls angestrebt, die eine entsprechende Streckung der Molekülkette und damit eine hohe Persistenzlänge bewirkt.

Um die Polyamide während der Synthese so lange wie möglich in Lösung zu halten, muss das eingesetzte Lösemittel (NMP) die Amidbindung komplexieren. Bei der Fällung wird diese Komplexierung aufgehoben. Das gefällte Polymer kann danach nur durch konzentrierte starke Mineralsäuren wieder gelöst werden.

Diese stark protischen Lösungsmitteln (z.B. konz. Schwefelsäure) sind schlecht zur Membranherstellung geeignet, weshalb die Membranen nach Abtrennung von CaCl_2 direkt aus den Reaktionslösungen hergestellt wurden (Abschnitt 7.5).

Hierzu werden die Reaktionslösungen auf Glasplatten gerakelt. Das Lösemittel NMP wird im Trockenschrank allmählich abgedampft. Von den Glasplatten lassen sich die Membranen durch Tauchen in eiskaltes Wasser ablösen, wodurch gleichzeitig die Endgruppen freigesetzt werden. Die Dicke der hergestellten Membranen betrug ca. 60 μm .

5.1.4.1 Morphologische Untersuchungen

In Nafion[®]-Membranen erfolgt die Protonenleitung in Sulfonsäureclustern. Die Fähigkeit der Sulfonsäuregruppen, ähnlich wie bei Nafion[®] in clusterähnlichen Anordnungen zusammenwirken zu können, soll bei den neuen Polymerelektrolyten konzeptionell durch eine phasenseparierte Morphologie in den Multiblockcopolymeren erreicht werden. Das setzt voraus, dass nichtsulfoziierte A-Blöcke und sulfonierte B-Blöcke in verschiedenen Domänen vorliegen. Sofern der Nachweis von phasenseparierten Blockcopolymeren erbracht ist, besteht die Frage, ob sich aus dieser Morphologie Vorteile hinsichtlich elektrischer Leistungsparameter ergeben, insbesondere, ob eine höhere Protonenleitfähigkeit im Vergleich zu Membranen aus konstitutionsidentischen statistischen Copolymeren nachweisbar ist.

Zum Nachweis der phasenseparierten Morphologie wurden Röntgenuntersuchungen mit Hilfe von Weitwinkel- (WAXS) und Kleinwinkelstreuexperimenten (SAXS) durchgeführt. Abbildung 5.1.8 zeigt die Weitwinkelstreuexperimente der Homopolymere PA-A5 und PA-B1, des Blockcopolymeren $[PA-A5]_{10}-[PA-B1]_{10}$ sowie eines Blends aus den Homopolymeren PA-A5 und PA-B1.

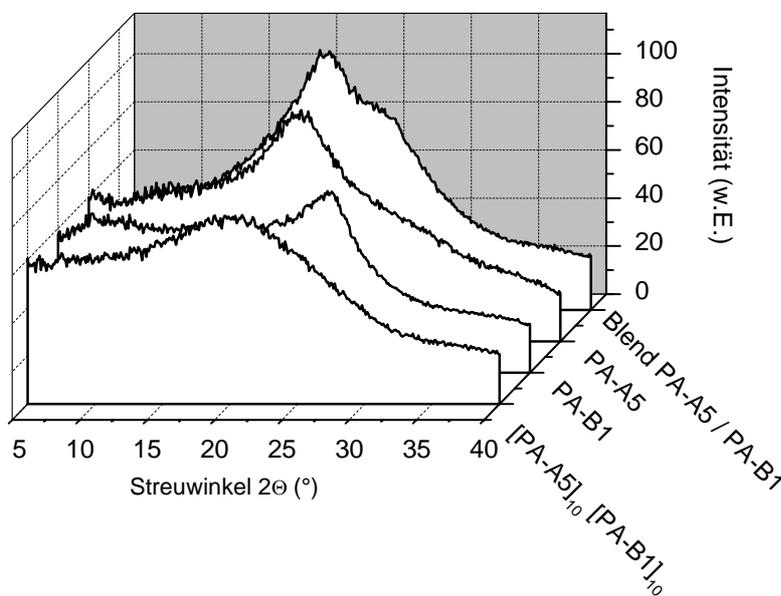


Abb. 5.1.8: Röntgenweitwinkelstreuexperimente von Membranen der Homopolymere PA-A5 und PA-B1, des Blockcopolymeren $[PA-A5]_{10}-[PA-B1]_{10}$ sowie einer Blendmembran aus PA-A5 und PA-B1 (Verhältnis 1:1)

Während die Streukurve des Blockcopolymers $[\text{PA-A5}]_{10}\text{-}[\text{PA-B1}]_{10}$ nur einen amorphen Halo aufweist, sind die Streukurven der Homopolymere und des Blends strukturierter. Das bedeutet nicht zwangsläufig, dass im Blockcopolymer keine Phasenseparation zwischen den Blöcken aufgetreten ist. Vorhandene Domänen sind u.U. röntgenamorph, also zu klein, um mittels WAXS erfasst zu werden.

In der Blendmembran liegen beide Blockstrukturen separiert vor. Die Streumaxima der Homopolymere sind in der Streukurve des Blends wiederzufinden. Darüber hinaus lässt sich die Streukurve des Blends auch rechnerisch durch Addition der Streukurven der Homopolymere erzeugen, wie es in Abbildung 5.1.9 gezeigt wird.

Die WAXS-Untersuchungen am Blockcopolymer $[\text{PA-A5}]_n\text{-}[\text{PA-B1}]_m$ wurden mit jeweils höheren Polymerisationsgraden in den sulfonierten und unsulfonierten Blöcken (20 und 35) fortgesetzt. Tatsächlich wird durch Erhöhung des Polymerisationsgrades eine Phasenseparation im Blockcopolymer nachweisbar, wie die Weitwinkelstreukurven der Blockcopolymere $[\text{PA-A5}]_{20}\text{-}[\text{PA-B1}]_{20}$ und $[\text{PA-A5}]_{35}\text{-}[\text{PA-B1}]_{35}$ zeigten. Letztere ist in Abbildung 5.1.9 enthalten.

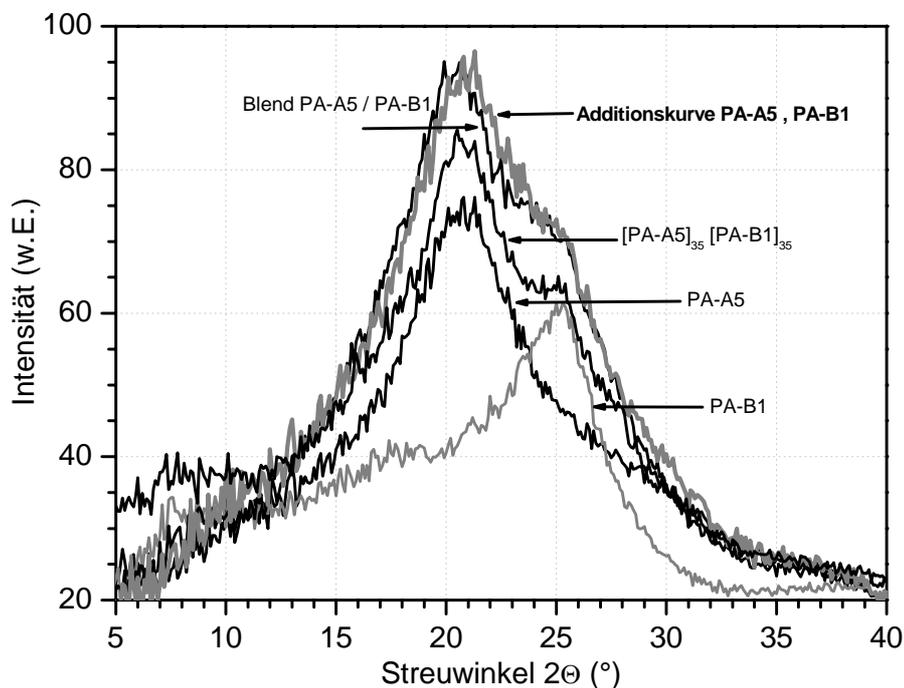


Abb. 5.1.9: Weitwinkelstreukurven des Blockcopolymers $[\text{PA-A5}]_{35}\text{-}[\text{PA-B1}]_{35}$, der Homopolymere PA-A5 und PA-B1, eines Blends PA-A5/PA-B1 (1:1) sowie eine gerechnete Kurve aus den Daten der Polymere PA-A5 und PA-B1

Der Abbildung 5.1.9 ist ferner zu entnehmen, dass das sulfonierte Homopolymer PA-B1 über ein zweites Streumaximum geringer Intensität bei 2Θ 7° - $7,5^{\circ}$ verfügt, was einem Abstand von annähernd 12 \AA entspricht. Dass dieses Signal den Sulfonsäuregruppen zuzuordnen ist, konnte durch Überführung der freien Sulfonsäuregruppen in die entsprechenden Silbersalze (Behandlung der Membranen über die Dauer von 24 h mit Silbernitratlösung) und die anschließend aufgenommenen WAXS-Kurven bestätigt werden, Abbildung 5.1.10.

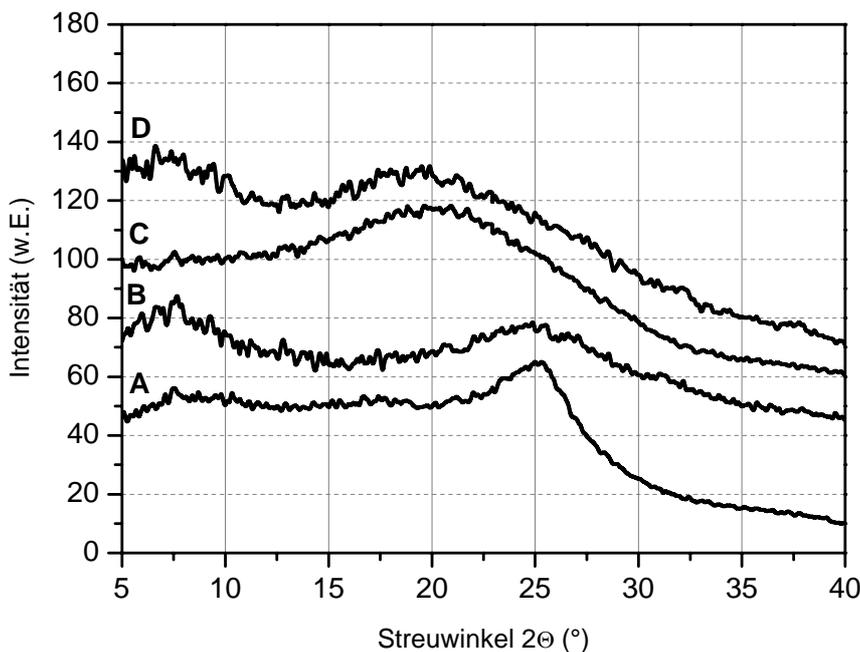


Abb. 5.1.10: WeitwinkelstreuKurven (WAXS) von
 A) Homopolymer PA-B1;
 B) Homopolymer PA-B1 nach Behandlung mit AgNO_3 ,
 C) Blockcopolymer $[\text{PA-A5}]_{10}$ - $[\text{PA-B1}]_{10}$;
 D) Blockcopolymer $[\text{PA-A5}]_{10}$ - $[\text{PA-B1}]_{10}$ nach Behandlung mit AgNO_3 ;

Nach Austausch der Protonen gegen Silberionen, was eine Erhöhung der Elektronendichte an den Sulfonsäuregruppen zur Folge hat, zeigt das Signal bei 2Θ 7° - $7,5^{\circ}$ die erwartete Erhöhung der Streuintensität. Die Ergebnisse der Röntgenmessungen stehen in gutem Einklang mit dem nach dem Inkrementensystem errechneten Abstand zwischen benachbarten Sulfonsäuregruppen von $9 - 15\text{ \AA}$, Abbildung 5.1.11.

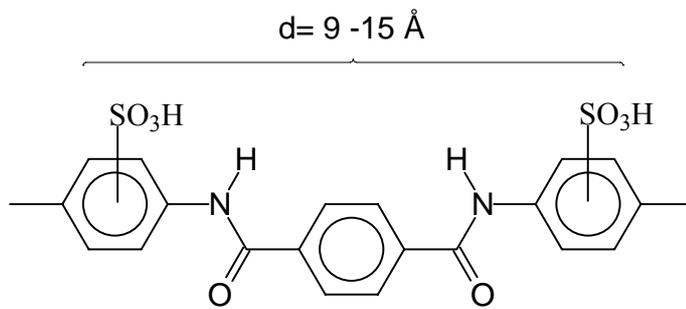


Abb. 5.1.11: Abstand benachbarter Sulfonsäuregruppen je nach Position relativ zur Amidbindung

Um weitere Aussagen über eine mögliche Phasenseparation innerhalb der Blockcopolymeren treffen zu können, wurden von den Membranen $[\text{PA-A5}]_{20}\text{-}[\text{PA-B1}]_{20}$ und $[\text{PA-A5}]_{35}\text{-}[\text{PA-B1}]_{35}$ Kleinwinkelstreuukurven (SAXS) aufgenommen.

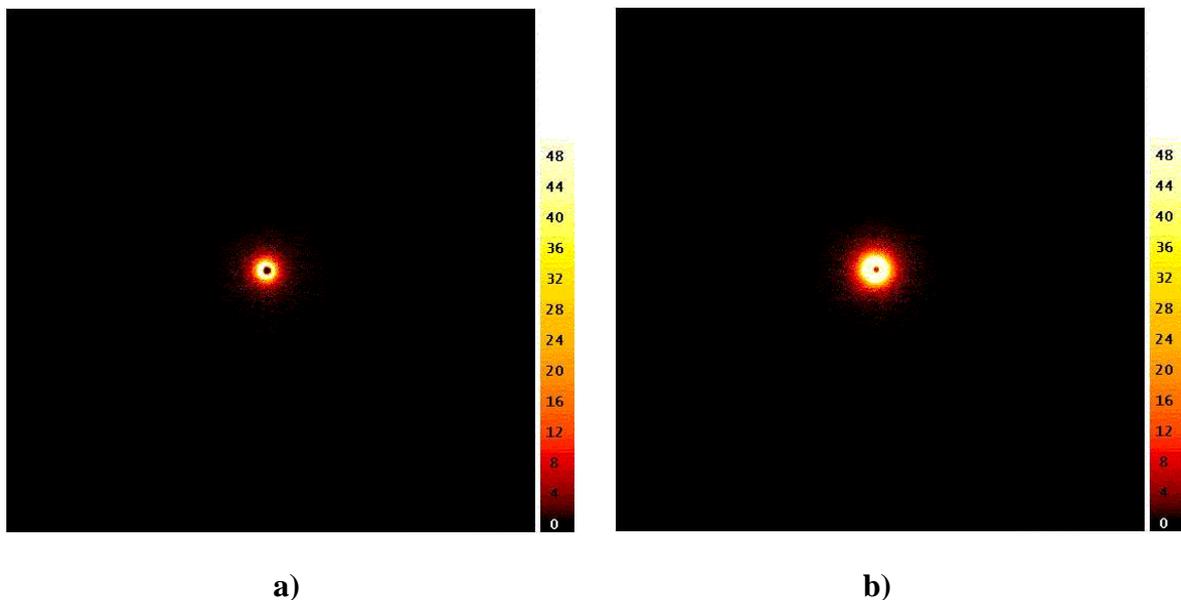


Abb. 5.1.12: 2D-Kleinwinkelstreubilder von a) $[\text{PA-A5}]_{20}\text{-}[\text{PA-B1}]_{20}$ und b) $[\text{PA-A5}]_{35}\text{-}[\text{PA-B1}]_{35}$ (Untersuchung an Membranen)

Den 2D-Streubildern beider Proben ist eine ausgeprägte Partikelstreuung zu entnehmen. Bei beiden Proben entspricht die Partikellänge d_L dem Partikeldurchmesser d_V , so dass auf eine kugelförmige Gestalt der Partikel geschlossen werden kann. Der Durchmesser beträgt ca. 56 nm bei $[\text{PA-A5}]_{20}\text{-}[\text{PA-B1}]_{20}$ bzw. 64 nm bei $[\text{PA-A5}]_{35}\text{-}[\text{PA-B1}]_{35}$ und nimmt somit mit steigenden Blocklängen zu. Die erhaltenen Parameter sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Tab. 5.1.10: Ergebnisse der Kleinwinkelstreuexperimente an $[\text{PA-A5}]_{20}\text{-}[\text{PA-B1}]_{20}$ und $[\text{PA-A5}]_{35}\text{-}[\text{PA-B1}]_{35}$

Parameter	$[\text{PA-A5}]_{20}\text{-}[\text{PA-B1}]_{20}$	$[\text{PA-A5}]_{35}\text{-}[\text{PA-B1}]_{35}$
Kugeldurchmesser d_v in nm	55,6	64,9
Partikellänge d_L in nm	55,8	62,8
Langperiode L in nm	10,7	10,7

Die Auswertung der Streukurven (Abbildung 5.1.13) ergibt für beide Proben eine polymorphe Verteilung mit Anzeichen einer Langperiode, d. h. geordnete Strukturen in der Größenordnung im Bereich von etwa 11 nm. Ursache hierfür sind kohärent streuende „Blockstrukturen“ mit unterschiedlicher Elektronendichte. Auf Grund der geringen Signalintensität und der großen Signalbreite kann jedoch nur von Anfängen einer Ausbildung von geordneten Domänen und damit einer Phasenseparation gesprochen werden.

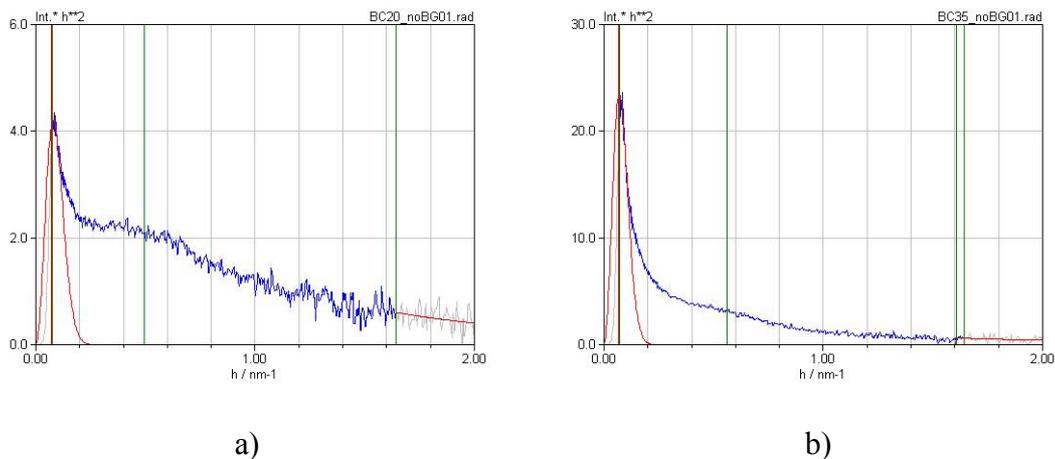


Abb. 5.1.13: Kleinwinkelstreuexperimente von a) $[\text{PA-A5}]_{20}\text{-}[\text{PA-B1}]_{20}$ und b) $[\text{PA-A5}]_{35}\text{-}[\text{PA-B1}]_{35}$

5.1.4.2 AFM-Untersuchungen

Die Membranen der Blockcopolymeren $[\text{PA-A5}]_{20}\text{-}[\text{PA-B1}]_{20}$ und $[\text{PA-A5}]_{35}\text{-}[\text{PA-B1}]_{35}$ sowie eine Membran aus dem entsprechenden statistischen Copolymer wurden ferner mittels Atomkraftmikroskopie (AFM) charakterisiert. $[\text{PA-A5}]_{20}\text{-}[\text{PA-B1}]_{20}$ ist ansatzweise, $[\text{PA-A5}]_{35}\text{-}[\text{PA-B1}]_{35}$ deutlich regulär strukturiert, was bei der Membran des

statistischen Copolymers nicht der Fall war. Dabei werden in den Abbildungen Gebiete höherer Adhäsion bzw. weichere Gebiete dunkler und Bereiche mit geringerer Adhäsion (härtere Gebiete) heller wiedergegeben. Für die Membran [PA-A5]₂₀-[PA-B1]₂₀ sind neben Stegen kugelförmige Strukturen von 30 nm Durchmesser typisch. Ähnliches findet sich auch bei der Membran [PA-A5]₃₅-[PA-B1]₃₅ wieder, allerdings ist der Kugeldurchmesser mit etwa 40 nm größer. Die höhere Regelmäßigkeit und der größere Kugeldurchmesser im Falle der längeren Blocksegmente bei Membran [PA-A5]₃₅-[PA-B1]₃₅ lassen darauf schließen, dass die AFM eine entsprechende Orientierung elektronenreicherer (B-Blöcke) und elektronenärmerer Bereiche (A-Blöcke) innerhalb der Polymermembran darstellt, Abbildung 5.1.14. Eine ähnliche sphärische Morphologie zeigen bspw. auch phasenseparierte Blockcopolymerer aus Polystyrol (PS) und Polyisopren (PI) mit bis zu 20 Vol.-% PS in der PI-Matrix oder mit bis zu 16 Vol.-% PI in der PS-Matrix.¹¹⁹

Die AFM-Untersuchungen erfolgten an trockenen Membranen. Messungen entsprechend den Anwendungsbedingungen an gequollenen Membranen waren im Rahmen der Arbeit nicht möglich.

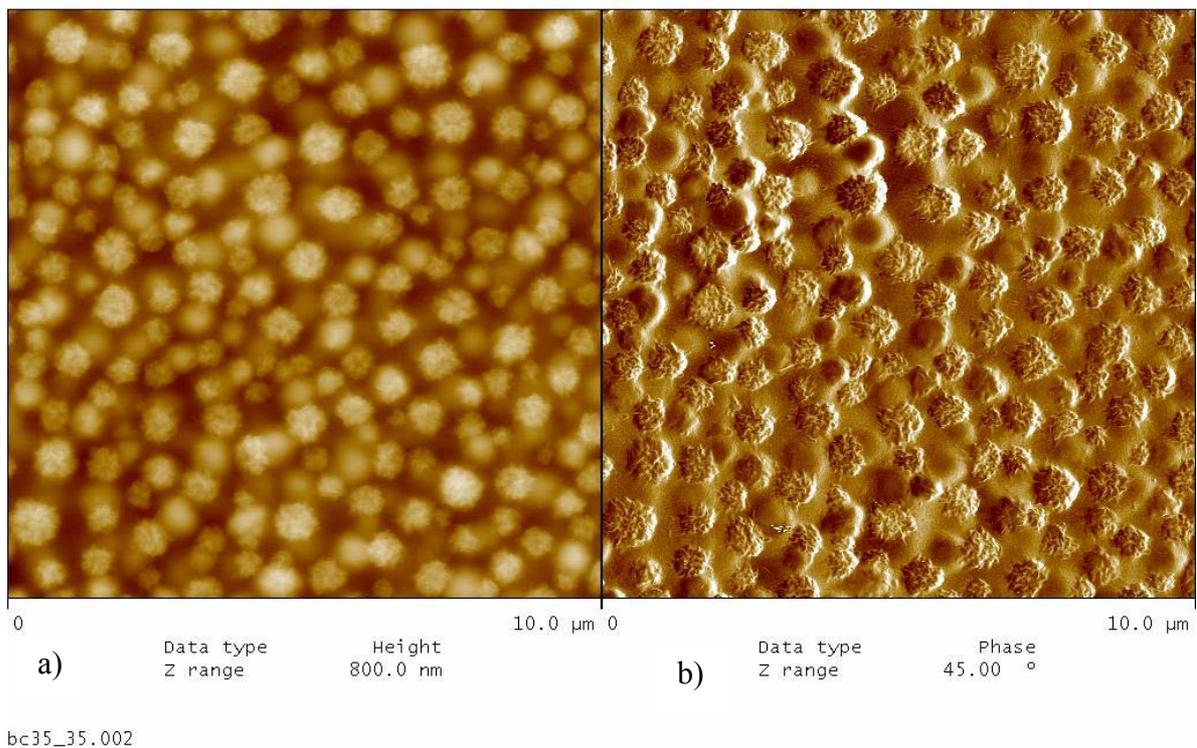


Abb. 5.1.14: Atomkraftmikroskopie der Membran [PA-A5]₃₅-[PA-B1]₃₅ (Luftseite);
a) Höhenbild, b) Phasenbild

5.1.4.3 Ionenaustauschkapazität und Wasseraufnahme

Die Ionenaustauschkapazität (IEC-Wert) ist eine wesentliche Größe zur Charakterisierung und zum Vergleich von Ionentauschermaterialien. Sie gibt die tatsächlich zur Verfügung stehende Anzahl an funktionellen Gruppen pro Gramm Material an. Die IEC-Werte lassen sich durch indirekte Titration ermitteln¹²⁰ (Abschnitt 7.6).

Tabelle 5.1.11 gibt einen Überblick über die berechneten (Gehalt an Sulfonsäuregruppen entsprechend der theoretischen Zusammensetzung) und gemessenen Ionentauscherkapazitäten der aus den Homopolymeren und Copolymeren hergestellten Polymermembranen. Zum Vergleich wurden die Werte einer Nafion[®]-Membran bestimmt. Tabelle 5.1.11 zeigt, dass die berechneten Ionenaustauschkapazitäten der Polyaramide in fast allen Fällen höher sind, als die experimentell ermittelten Werte mit Ausnahme der Membran aus [PA-A5]₁₀[PA-B1]₅. Die Werte sind etwa 30% niedriger, als aus der theoretischen Zusammensetzung zu erwarten war. Die ermittelte Ionentauscherkapazität des unsulfonierten Homopolymers PA-A5 lässt sich auf Endgruppeneffekte zurückführen. Unter der Annahme von zwei Säureendgruppen je Polymerkette errechnet sich für dieses Polymer ein M_n von ca. 40.000 g/mol (M_w aus Viskositätsmessungen 12.000 g/mol).

Tab. 5.1.11: Errechnete und titrierte Ionentauscherkapazität sowie das Wasseraufnahmevermögen verschiedener Polyaramid-Membranen und von Nafion[®] 117

Probe	Ionentauscherkapazität (mmol/g)		Wasseraufnahme	
	berechnet	exp. bestimmt	(%)	(%) pro mmol IEC
PA-B1	3,144	2,026	79,0	39,0
PA-A5	0	0,025	11,4	-
PA-A5-B1(1:1) _{statistisch}	1,543	1,080	27,5	25,5
[PA-A5] ₁₀ -[PA-B1] ₅	1,022	1,146	45,4	39,6
[PA-A5] ₁₀ -[PA-B1] ₁₀	1,543	0,968	42,7	44,1
[PA-A5] ₂₀ -[PA-B1] ₂₀	1,543	1,250	32,5	26,0
[PA-A5] ₃₅ -[PA-B1] ₃₅	1,543	1,078	31,9	29,6
Nafion [®] 117 (ohne Vorbehandlung)	0,909 ^{a)}	0,769	28,9	37,6

Die Abweichungen der gemessenen Ionentauscherkapazitäten von den erwarteten Werten korrelieren mit den Ergebnissen der NMR-Spektroskopie, die ebenfalls auf einen um ca. 30% niedrigeren Sulfonierungsgrad gegenüber dem theoretisch erwarteten Wert hinwiesen. Als Ursache wird einerseits die Löslichkeit von Polymerketten mit einem hohen Sulfonierungsgrad und einem geringen Molekulargewicht im Fällungsmittel Ethanol diskutiert. Darüber hinaus wird angenommen, dass nicht alle Sulfonsäuregruppen der Bestimmung durch Titration zugänglich sind. Auch für Nafion[®] 117 liegt der experimentell bestimmte Wert unter dem theoretischen. Schließlich muss auch ein methodischer Fehler bei der Titration berücksichtigt werden.

Durch Bestimmung des Wasseraufnahmevermögens einer Membran können Aussagen zu deren Quellverhalten und damit der mechanischen Stabilität erhalten werden. Für mechanisch stabile DMFC-Membranen sollte die Wasseraufnahme bei 80°C deutlich unter 35% betragen.¹²¹ Die Quellung sollte isotrop verlaufen. Einer starken mechanischen Beanspruchung unterliegen die Membranen insbesondere beim Aufpressen der Elektroden und bei Wechselbelastung (Inbetriebnahme und Abschalten der Zelle), was eine entsprechende Zug- und Reißfestigkeit voraussetzt.

Die Bestimmung der in Tabelle 5.1.11 zusammengestellten Werte erfolgte gravimetrisch, nachdem die Membranproben für 24 h bei 80°C in Wasser gequollen wurden (Abschnitt 7.6). Entsprechend den Erwartungen quillt die reine B-Block-Membran PA-B1 mit einem Sulfonierungsgrad von 50% am stärksten, die Wasseraufnahme beträgt nach 24 h etwa 80%. Die unsulfonierte Membran PA-A5 zeigte die niedrigste Wasseraufnahme. Bei Vergleich der Werte deutet sich eine Abhängigkeit der aufgenommenen Wassermenge von den in den Membranen vorhandenen Blocklängen an. So wird bei den Proben [PA-A5]₁₀-[PA-B1]₁₀, [PA-A5]₂₀-[PA-B1]₂₀ und [PA-A5]₃₅-[PA-B1]₃₅ (theor. Sulfonierungsgrad in allen Fällen 25%) die Wasseraufnahme mit steigender Blocklänge geringfügig zurückgedrängt. Das statistische Copolymer weist mit 27,5% jedoch die geringste Wasseraufnahmekapazität der sulfonierten Polyamide auf. Die Abhängigkeit der Wasseraufnahmekapazität von den Blocklängen, [PA-A5]₁₀-[PA-B1]₅ ~ [PA-A5]₁₀-[PA-B1]₁₀ > [PA-A5]₂₀-[PA-B1]₂₀ ~ [PA-A5]₃₅-[PA-B1]₃₅ wird auf den zunehmenden Grad der Phasenseparation in den Blockcopolymeren mit steigender mittlerer Blocklänge zurückgeführt. Bei mittleren Blocklängen < 10 ist die Phasenseparation auf Grund der partiellen Mischbarkeit der Blöcke nur gering ausgebildet und liegt unterhalb der Nachweisgrenze (vgl. WAXS). In diesen Membranen tragen auch die unsulfonierten Domänen, die einen bestimmten Anteil sulfonierter Blöcke enthalten, zum gesamten Quellungsverhalten des Materials bei. Mit steigender mittlerer Blocklänge verstärkt sich die Unverträglichkeit der Blöcke und die Phasenseparation ist stärker ausgeprägt. In diesen

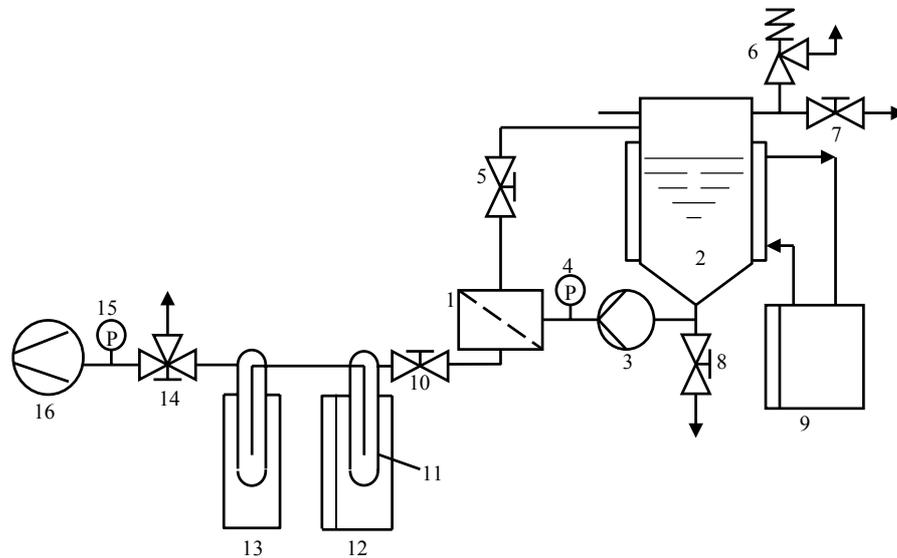
Materialien sollten im wesentlichen nur noch die sulfonierten Domänen zum Quellungsverhalten beitragen. Die sie umgebenden unsulfonierten Domänen sollten der Quellfähigkeit des Materials entgegenwirken. Wie schon erwähnt, sind die beobachteten Unterschiede allerdings nur geringfügig.

5.1.4.4 Methanolpermeation

Neue Membranen sollten Methanol weitestgehend zurückhalten, da der Übertritt von Methanol auf die Kathodenseite der Brennstoffzelle zu einem Leistungsverlust durch Mischpotentialbildung führt. Der Methanoldurchtritt während des DMFC-Betriebes wird im Teststand des DLR bestimmt. Erste Anhaltspunkte für das Rückhaltevermögen von Polymerelektrolyten gegenüber Methanol können vorab durch Pervaporations- sowie Diffusionsuntersuchungen erhalten werden, wie nachfolgend gezeigt wird.

Pervaporation

Bei der Pervaporation werden die zu untersuchenden Membranen einseitig mit einer Feedlösung beaufschlagt. Entsprechend der Anwendungsorientierung DMFC kamen Wasser-Methanol-Gemische verschiedener Zusammensetzung als Feedlösung zum Einsatz. Das vorhandene Konzentrationsgefälle zwischen Feed und Membran führt zur Diffusion der Feedkomponenten durch die Membran. Der Konzentrationsgradient wird durch Anlegen von Vakuum über die Dauer des Versuches aufrechterhalten (Verhinderung des Gleichgewichtszustandes). Bei Permeabilität einer Membran unterscheiden sich Feed und Pervaporat bzgl. ihrer Zusammensetzung. Abbildung 5.1.15 zeigt schematisch den Aufbau der verwendeten Apparatur. Die Pervaporation wurde bei einer Temperatur von 50° C durchgeführt und nach Erhalt von 2-3 g Pervaporat beendet. Die Bestimmung der Zusammensetzung der jeweiligen Lösungen erfolgte durch Dichtemessungen unter Zuhilfenahme von Eichkurven.



1	Membranzelle	9	Thermostat
2	Vorlagebehälter	10	Absperrventil
3	Förderpumpe	11	Permeat-Kühlfalle
4	Manometer	12	Kryostat
5	Druckventil	13	Sicherheitskühlfalle
6	Sicherheitsventil	14	Belüftungsventil
7	Be-/Entlüftungsventil	15	Vakuummeter
8	Feed-Ablassventil	16	Vakuumpumpe

Abb. 5.1.15: Schematische Darstellung der Pervaporationsapparatur

Die Ergebnisse der Pervaporationsversuche sind in Abbildung 5.1.16 dargestellt.

Unter Verwendung von Nafion[®] 117 ist eine Trennung von Methanol und Wasser durch Pervaporation nicht möglich. In diesem Falle war die Zusammensetzung von Feed und Permeat annähernd identisch. Im Gegensatz dazu zeigen die Polyaramidmembranen eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Permselectivität für Wasser. Die höchste Selektivität zeigte die Membran aus Homopolymer PA-B1. Hier liegen bei 80 Ma.-% Methanol im Feed nach dem Pervaporationsexperiment nur noch etwa 38 Ma.-% Methanol im Permeat vor. Die Membranen aus dem Blockcopolymer [PA-A5]₁₀-[PA-B1]₁₀ und dem unsulfoierten Homopolymer PA-A1 zeigen etwa gleiche Pervaporationseigenschaften. Es wird bei 40 Ma.-% Methanol im Feed eine Abreicherung um etwa 10 Ma.-% auf 30 Ma.-% mittels Pervaporation erreicht.

Bei den Pervaporationsversuchen bestimmt die jeweils vorhandene Zusammensetzung des Wasser-Methanol-Gemisches in der Membran deren Quellverhalten. Da die Membran nur Feed-seitig mit Lösung in Kontakt ist und das Permeat als Dampfphase durch Vakuum kontinuierlich abgezogen wird, ist eine über das Phasenvolumen gleichmäßige Quellung der Membran nicht möglich. In der DMFC besteht im Gegensatz zur

Pervaporationsapparatur an der Kathodenseite der Membran eine gesättigte gasförmige Atmosphäre aus Wasser/Reaktionswasser (Wasser-Methanol-Gemisch), so dass dort, verglichen mit der Pervaporation, ein anderes Quellverhalten wirksam wird.

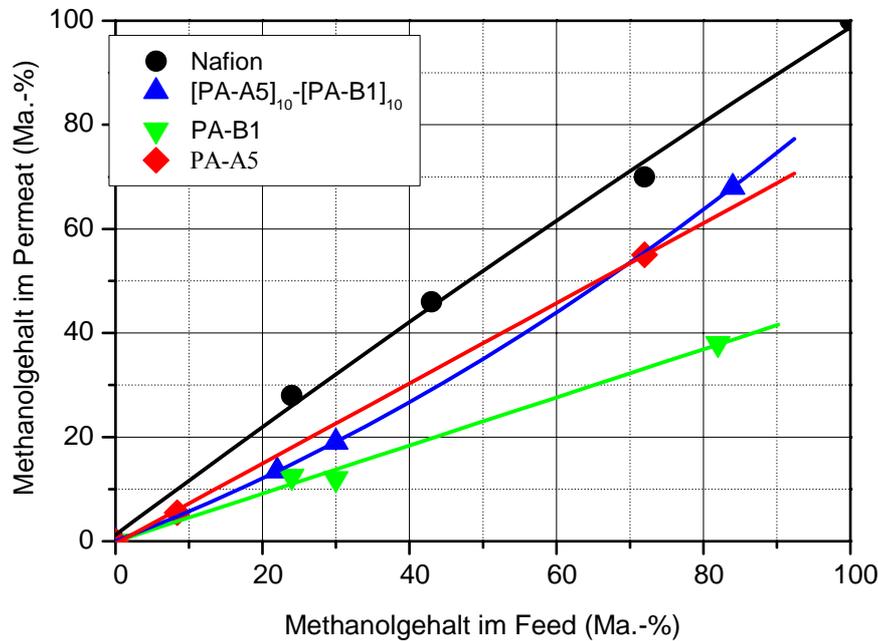


Abb. 5.1.16: Methanolrückhaltung von Membranen aus PA-A5, PA-B1 und [PA-A5]₁₀-[PA-B1]₁₀ im Vergleich zu Nafion[®]117, ermittelt durch Pervaporationsversuche; T = 50°C

Diffusion

Wie bereits beschrieben, sind die Membranen in der DMFC auch an der Kathodenseite einer gesättigten Wasserdampf-atmosphäre ausgesetzt, um ein Austrocknen der Membran und den damit verbundenen Verlust der Protonenleitfähigkeit zu verhindern.

Diese Bedingungen sollten durch den Versuchsaufbau der Doppelzelle (kathodenseitige Quellung der Membran in Wasser) besser realisiert sein, als in der Pervaporationsapparatur, bei der das Permeat durch Vakuum kontinuierlich abgezogen wird. Die größere Praxisrelevanz wird aus diesem Grunde von den Diffusionsexperimenten erwartet. Den Aufbau der Doppelzelle zur Durchführung der Diffusionsversuche zeigt die folgende Skizze.

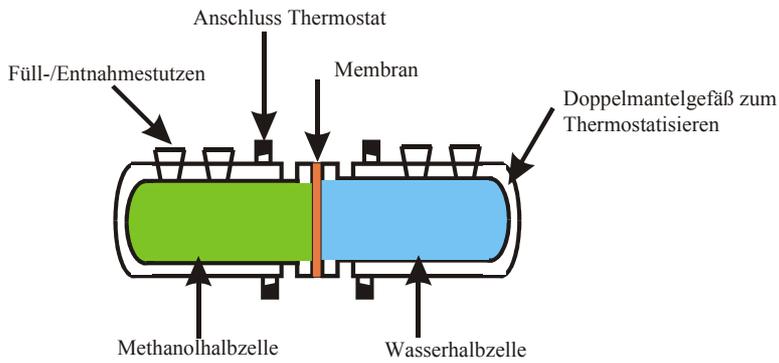


Abb. 5.1.17: Aufbau der verwendeten Diffusionsdoppelzelle

Wie in der Abbildung dargestellt ist, wird die zu untersuchende Membran zwischen 2 Halbzellen eingespannt. Die Feedzelle enthält das jeweilige Wasser-Methanol-Gemisch, die Permeatzelle destilliertes Wasser. Durch das Konzentrationsgefälle diffundiert Methanol durch die Membran in die Wasserhalbzelle, gleichzeitig kommt es zur Rückdiffusion von Wasser von der Permeat- in die Feedhalbzelle (Osmose).

In den Diffusionsexperimenten an Aramidmembranen wurde die Methanolpermeation durch die Membran in die wässrige Phase als Funktion der Zeit gemessen. Als Feedlösung wurde eine 20%-ige wässrige Methanollösung verwendet. Die Bestimmung der Zusammensetzung der jeweiligen Lösungen erfolgte analog zur Pervaporation durch Dichtemessungen unter Zuhilfenahme von Eichkurven. Wie aus Abbildung 5.1.18 ersichtlich ist, korreliert die Methanoldiffusion mit dem Sulfonierungsgrad der Membranen. Nahezu undurchlässig ist die unsulfonierte hydrophobe Membran PA-A5. Die Membran des sulfonierten Homopolymers PA-B1 mit einem theoretischen Sulfonierungsgrad von 50% ist im Diffusionsversuch die Aramidmembran mit der höchsten Diffusionsrate. Sie zeigt eine ähnliche Durchtrittscharakteristik für Methanol, wie Nafion[®]117. Das Rückhaltevermögen der Blockcopolymermembran [PA-A5]₁₀-[PA-B1]₁₀ mit einem theoretischen Sulfonierungsgrad von 25% ist deutlich besser als von Nafion[®]117 bzw. von PA-B1.

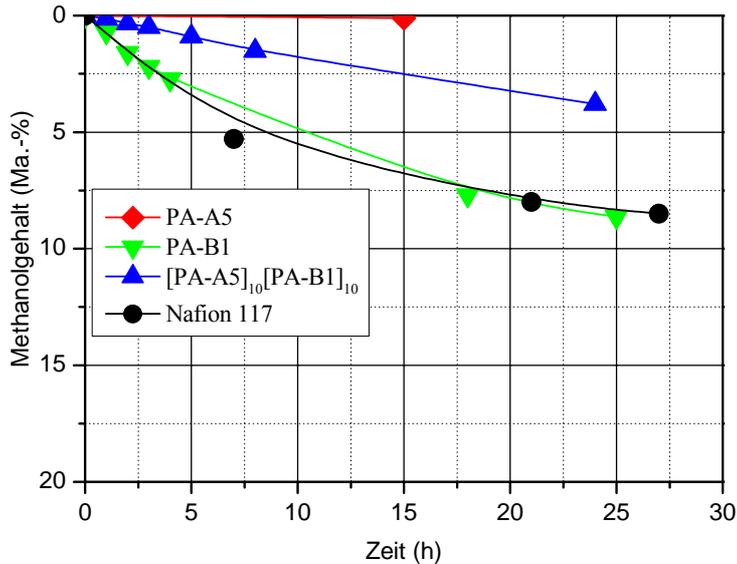


Abb. 5.1.18: Methanolrückhaltung von Membranen aus PA-A5, PA-B1 und [PA-A5]₁₀-[PA-B1]₁₀ im Vergleich zu Nafion[®]117, ermittelt durch Diffusionsversuche bei T = 25°C; Startlösung: 20%-ige wässrige Methanollösung

An Membranen aus den Blockcopolymeren [PA-A5]₁₀-[PA-B1]₁₀, [PA-A5]₂₀-[PA-B1]₂₀ und [PA-A5]₃₅-[PA-B1]₃₅ ist die Temperaturabhängigkeit der Methanoldiffusion bestimmt worden. In diese Untersuchung wurden auch das zu den Blockcopolymeren analoge statistische Copolymer PA-A5-B1(1:1)_{statistisch} und Nafion[®]117 einbezogen. Die Zusammensetzung in beiden Halbzellen ist mittels Dichtemessungen nach einer Versuchsdauer von 1,5 h bestimmt worden.

Die Diffusion kann durch das 1. Fick'sche Gesetz beschrieben werden, Gleichung 5.1.

$$v_{\text{Diff}} = -D \frac{dc}{dx} \quad (\text{Gl. 5.1})$$

v_{Diff} Diffusionsgeschwindigkeit
 D Diffusionskoeffizient

Für die Permeathalbzelle gilt:

$$v_{\text{Diff}} = \frac{V_{\text{Permeat}} \times dc_{\text{Permeat}}}{A \times dt} \quad (\text{Gl. 5.2})$$

V_{Permeat} Permeatvolumen
 A Fläche

Das 1. Fick'sche Gesetz gilt aber nur, wenn *erstens*: die Methanolkonzentration im Feed konstant bleibt. Diese Forderung ist erfüllt, wenn infolge eines relativ großen Feedvolumens die Konzentrationsveränderungen im Feed vernachlässigbar sind. *Zweitens* muss das Permeatvolumen konstant bleiben. Das ist bei einer relativ geringen Feedkonzentration und bei einem relativ großen Permeatvolumen sowie relativ kurzen Reaktionszeiten gegeben, so dass Volumenänderungen im Vergleich zum Gesamtvolumen vernachlässigt werden können.

Unter diesen Bedingungen errechnet sich nach Integration und Umstellen der Gleichung der Diffusionskoeffizient wie folgt:

$$D = \frac{l \times V_{\text{Permeat}}}{A \times t_{\text{exp}}} \times \ln \left[\frac{c_{\text{Start}} - c_{\text{MeOH}}}{c_{\text{Ende}} - c_{\text{MeOH}}} \right], \quad \text{wobei die Parameter sind:}$$

l	Membrandicke
V_{Permeat}	Permeatvolumen
A	Fläche
t_{exp}	Versuchsdauer
c_{MeOH}	Methanolkonzentration im Feed
c_{Start}	Methanolkonzentration im Permeat bei $t_0=0$
c_{Ende}	Methanolkonzentration im Permeat bei $t = t_{\text{exp}}$

Abbildung 5.1.19 zeigt die Diffusionskoeffizienten für die Membranen [PA-A5]₁₀-[PA-B1]₁₀, [PA-A5]₂₀-[PA-B1]₂₀ und [PA-A5]₃₅-[PA-B1]₃₅ sowie PA-A5-B1(1:1)_{statistisch} in Abhängigkeit von der Temperatur. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Diffusionskoeffizienten auf einen IEC-Wert von 1mmol/g normiert.

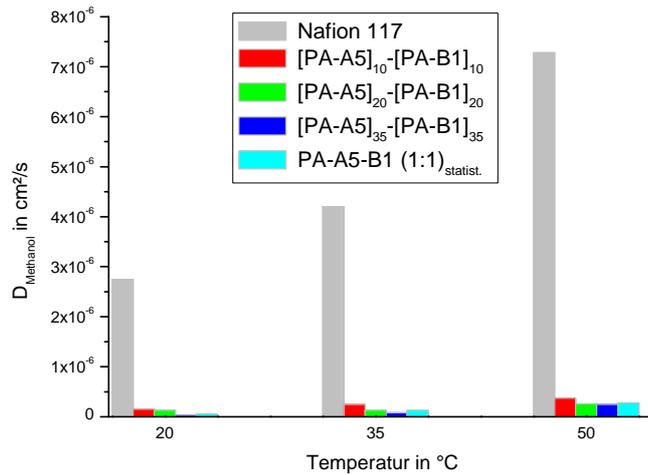


Abb. 5.1.19: Methanoldiffusionskoeffizient bei einem IEC von 1 mmol/g von Membranen aus den Blockcopolymeren [PA-A5]₁₀-[PA-B1]₁₀, [PA-A5]₂₀-[PA-B1]₂₀ und [PA-A5]₃₅-[PA-B1]₃₅ sowie von einer Membran aus dem analogen statistischen Copolymer PA-A5-B1(1:1)_{statistisch} im Vergleich mit Nafion[®] 117 in Abhängigkeit von der Temperatur

Wie erwartet, erhöht sich der Methanoldurchtritt mit steigender Temperatur. Auch bei höheren Temperaturen zeigen die Aramidmembranen eine im Vergleich zu Nafion[®] 117 deutlich geringere Methanoldiffusion. Eine Abhängigkeit des Methanoldiffusionskoeffizienten von den Blocklängen in den Aramidmembranen ist nach Normierung der Ergebnisse auf einen IEC-Wert von 1 mmol/g nicht erkennbar. Die Abweichungen liegen innerhalb der Fehlergrenzen.

Die mittels Diffusionszelle erhaltenen Ergebnisse zur Methanolrückhaltung weichen deutlich von denen der Pervaporationsversuche ab. Das wird in erster Linie auf das unterschiedliche Quellungsverhalten der Membranen in Wasser und Methanol zurückgeführt.

Es zeigte sich, dass in den Pervaporationsversuchen das hydrophile Material PA-B1 bevorzugt Wasser aufnimmt, während die anderen Materialien auf Grund ihrer etwas hydrophoberen Eigenschaften besser in Wasser-Methanollösungen quellen.

In der Doppelzelle sind die Membranen sowohl mit der methanolischen Feedlösung als auch mit dem Wasser der Permeatseite in Kontakt. Beide Lösungen bestimmen das Quellungsverhalten der Membranen. Dabei ändert sich deren Zusammensetzung im Laufe des Versuches *einerseits* infolge der Diffusion des Methanols von der Feed- auf die Permeatseite, *andererseits* durch die Diffusion des Wassers von der Permeat- auf die

Feedseite, was zusätzlich zu einer Anreicherung des Methanols auf der Permeatseite führt. Die Wasserpermeation ist bei hydrophilen Materialien (PA-B1) erwartungsgemäß stärker ausgeprägt, als bei den hydrophoberen Materialien PA-A5 oder dem hier stellvertretend aufgeführten Blockcopolymer $[PA-A5]_{10}-[PA-B1]_{10}$.

5.1.4.5 Thermische Eigenschaften

Polyamide sind im Allgemeinen thermostabile Polymere. Die Zersetzungstemperatur liegt je nach Zusammensetzung oberhalb von 500°C , was u.a. die Kurve der Thermogravimetrischen Analyse (TGA) des Homopolymers PA-A5 in Abbildung 5.1.20 bestätigt. Durch die Einführung von sulfonsäuregruppenhaltigen Monomerbausteinen wird die Thermostabilität der Polyamide deutlich herabgesetzt. Eine erste Zersetzungsstufe ist bei einer Temperatur von ca. 350°C (Maximum) zu erkennen, die auf die Abspaltung von SO_x zurückgeführt werden kann¹²², wobei weitere Zersetzungen auf Grund von Reaktionen zwischen dem SO_x und dem Polymer nicht ausgeschlossen werden können. Die zweite Zersetzungsstufe der sulfonierten Polymere oberhalb von 500°C (Maximum) entspricht der Zersetzungstemperatur der unsulfonierten Homopolymere.

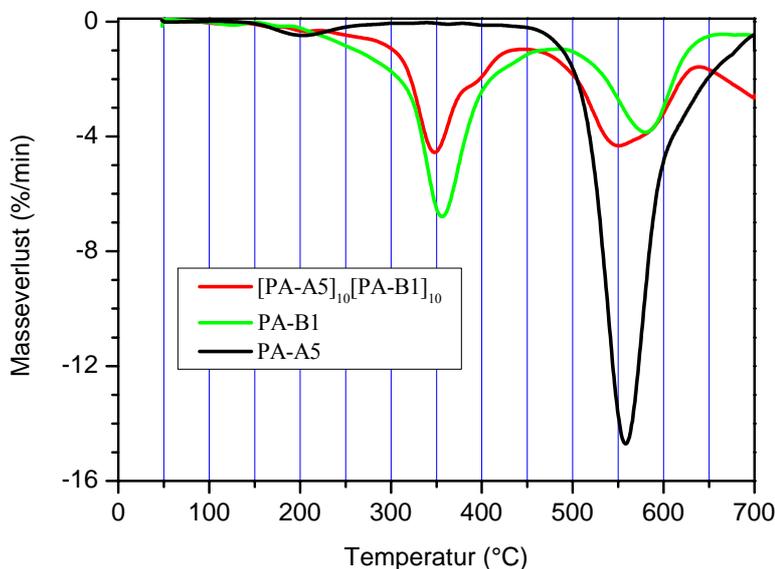


Abb. 5.1.20: TGA-Kurven von PA-A5 und PA-B1 sowie $[PA-A5]_{10}-[PA-B1]_{10}$, Masseverlust pro Minute in Abhängigkeit von der Temperatur

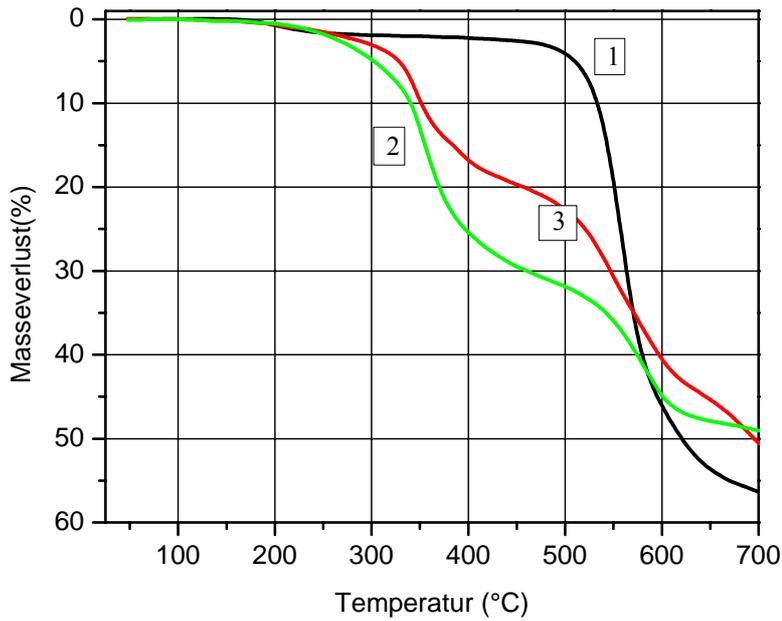


Abb. 5.1.21: TGA-Kurven von 1) PA-A5; 2) PA-B1 sowie 3) [PA-A5]₁₀-[PA-B1]₁₀, Masseverlust absolut in Abhängigkeit von der Temperatur

Anhand des Masseverlustes nach Abspaltung von SO_x lässt sich aus den TGA-Kurven der Sulfonierungsgrad der Polymere errechnen. Tabelle 5.1.12 zeigt, dass der durch TGA ermittelte Sulfonierungsgrad relativ gut mit dem durch NMR bestimmten Wert korreliert.

Tab. 5.1.12: Sulfonierungsgrad bestimmt durch NMR und TGA

Probe	Sulfonierungsgrad	Sulfonierungsgrad	Sulfonierungsgrad
	theoretisch (%)	ausNMR (%)	aus TGA (%)
PA-B1	50	50	50
PA-A5	0	-	-
[PA-A5] ₁₀ -[PA-B1] ₁₀	20	13,6	12,5

5.1.4.6 Chemische Stabilität in Wasser sowie in Wasser-Methanol- Gemischen

Die Untersuchungen an niedermolekularen Modellverbindungen zeigten, dass aromatische Carbonsäureamide bei Erhitzen in Wasser oder schwachen Säuren hydrolytisch gespalten werden (Abschnitt 4). Für sulfonierte Carbonsäureamide wurde darüber hinaus festgestellt, dass Donorsubstituenten an der Benzolsulfonsäureeinheit die Desulfonierung begünstigen, Akzeptorsubstituenten dagegen erschweren bzw. verhindern.

Verschiedene Polyaramidproben wurden ebenfalls unter simulierten Anwendungsbedingungen (140°C, 3 bar, Dauer bis zu 168 h) bezüglich ihrer chemischen Stabilität untersucht, wobei die Polymere in Form der Feststoffe (also nicht in Lösung) eingesetzt wurden.

Zusatz von Wasser oder Wasser-Methanol-Mischungen

Bei Zusatz von Wasser oder Wasser-Methanol-Mischungen zu den Polymerfeststoffen waren die unsulfonylierten Homopolymere unter Testbedingungen stabil. M_n und η blieben vor und nach dem Erhitzen im Rahmen der Fehlergrenzen konstant, ein Kettenabbau findet folglich nicht statt.

Tab. 5.1.13: Mittlere Molmassen M_n (GPC) und inhärente Viskositäten η_{inh} (H_2SO_4) verschiedener A-Blöcke vor und nach Behandlung in Wasser bei 140°C über 168 h

A-Block	M_n [g/mol] _{vor}	M_n [g/mol] _{nach}	η_{inh} [cm ³ /g] _{vor}	η_{inh} [cm ³ /g] _{nach}
PA-A 1	*	*	0,76	0,67
PA-A 4	9.500	9.750	0,26	0,25
PA-A 5	39.550	36.900	0,67	0,72

* PA-A 1 ist im Laufmittel (DMAc) unlöslich

Im Falle der sulfonsäurehaltigen Homopolymere PA-B1 und PA-B4 sowie des Blockcopolymers [PA-A5]₁₀-[PA-B1]₁₀ (Abbildung 5.1.22) wurde unter vergleichbaren Bedingungen eine deutliche Abnahme von η bzw. M_w festgestellt. Der Abbau findet allerdings nicht vollständig statt (Stagnation von η bzw. M_w) und ist unabhängig von der Fixierung der Sulfonsäuregruppen an der Diamin- (PA-B1) oder der Dicarbonsäureeinheit

(PA-B4) zu beobachten, Abbildung 5.1.23.

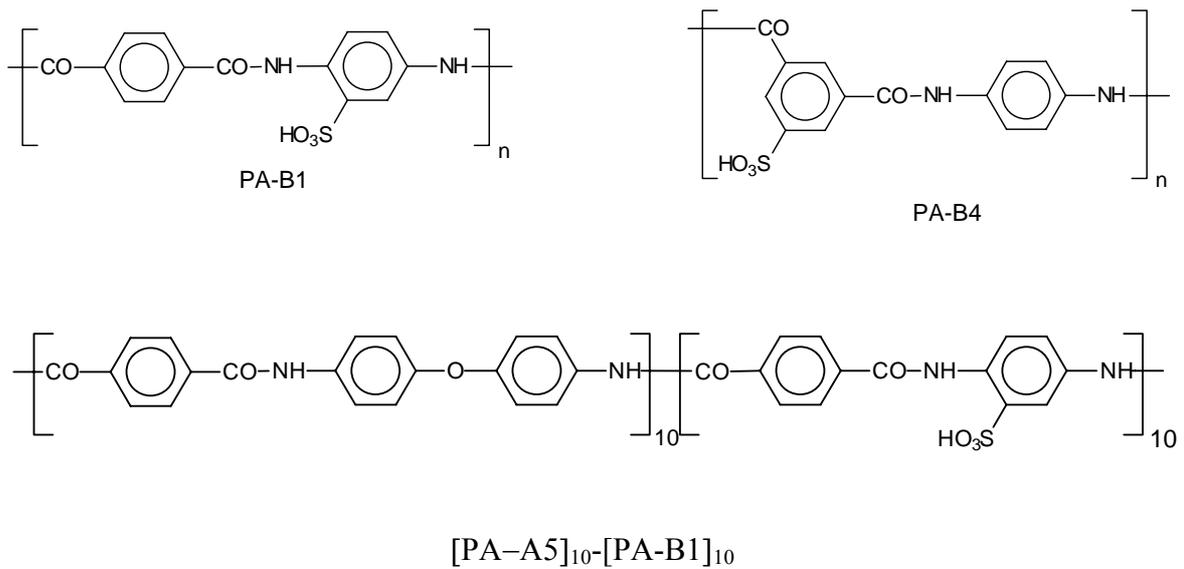


Abb. 5.1.22: Homopolymere PA-B1 und PA-B4 sowie Blockcopolymer $[\text{PA-A5}]_{10}-[\text{PA-B1}]_{10}$

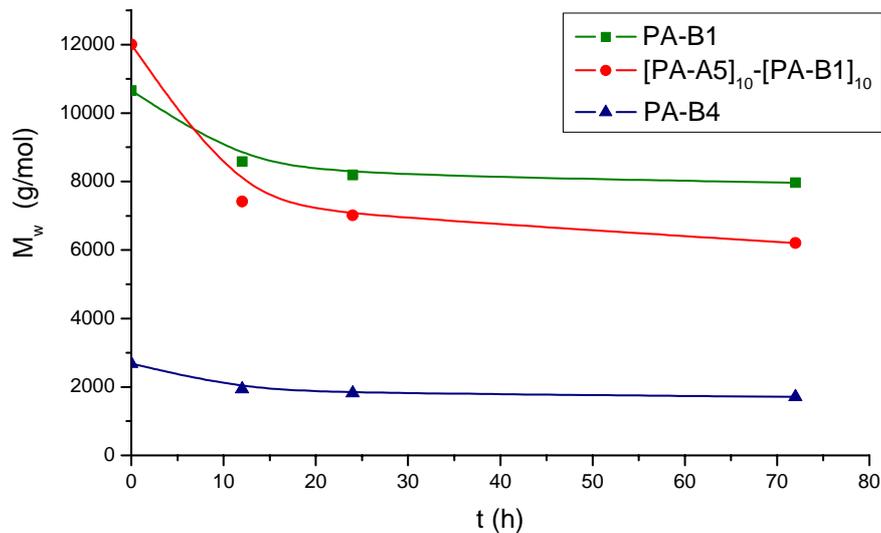


Abb. 5.1.23: Änderung von M_w errechnet aus den inhärenten Viskositäten η_{inh} der sulfonierten Homopolymere PA-B1 und PA-B4 sowie des Blockcopolymer $[\text{PA-A5}]_{10}-[\text{PA-B1}]_{10}$ in Abhängigkeit von der Zeit bei Einwirkung von Wasser unter Testbedingungen (140°C, 3 bar)

Neben der Spaltung der Benzamidbindung (Abbau des polymeren Rückgrates) war entsprechend der Ergebnisse der Modelluntersuchungen insbesondere eine Desulfonierung der 2,5-Diaminobenzolsulfonsäureeinheiten im Homopolymer PA-B1 sowie im

Blockcopolymer zu erwarten. Eine Abspaltung von Sulfonsäuregruppen konnte mittels NMR- und ATR-Spektroskopie sowie GC (head-space) aber bei keinem der untersuchten sulfonierten Polymere nachgewiesen werden.

Als Ursache für die Stagnation der Abbaureaktion wird die Salzbildung zwischen Sulfonsäuregruppen und Aminogruppen, die durch Spaltung der Benzamidbindung entstehen, diskutiert. Die Reaktion von Sulfonsäure- und Aminogruppen zu Sulfonamiden, die entsprechend der Ergebnisse der Modelluntersuchungen wesentlich stabiler als Arylcarbonsäureamide sind und damit ebenfalls der weiteren Abnahme der Molmassen entgegenwirken könnten, war spektroskopisch nicht nachweisbar und sollte auch erst bei höheren Temperaturen stattfinden. GPC–Untersuchungen waren wegen der Unlöslichkeit der Proben im Laufmittel nicht möglich.

Chemische Stabilität in Säuren

Die Untersuchungen erfolgten analog im Sterilisator bei 140°C, 3 bar und mit Testzeiten bis zu 168 Stunden. Als Säuren kamen jeweils die 2%-igen wässrigen Lösungen von Schwefelsäure, p-Xylolsulfonsäure, Salzsäure und Phosphonsäure zum Einsatz. Sowohl bei den unsulfonierten und sulfonierten Homopolymeren als auch den Blockcopolymeren führt die Anwesenheit der verdünnten Säuren zu einem starken Kettenabbau bereits innerhalb von 48 Stunden, wie nachfolgende Tabelle und Abbildung zeigen.

Tab. 5.1.14: Änderung von M_n bei Zusatz verschiedener 2%-iger Säuren zu den Homopolymeren PA-A3 und PA-A4; Testbedingungen 140°C / 48 h

Homopolymer	zugesetzte Säure (2%-ig)	M_n [g/mol]
PA-A3	-	5.250
	Phenylphosphonsäure	2.750
	p-Xylolsulfonsäure	1.500
	Schwefelsäure	1.100
PA-A4	-	3.900
	Phenylphosphonsäure	2.700
	p-Xylolsulfonsäure	1.700
	Schwefelsäure	1.400

Bei einigen säurebehandelten Proben waren Monomerbausteine, beispielsweise Terephthalsäure spektroskopisch wiederzufinden. Als eines der wenigen säureresistenten Produkte erwies sich Homopolymer PA-A1 (p-Phenylenterephthalamid oder Kevlar; $\eta = \text{const.}$, ATR).

Der Abbau der sulfonierten Polymere findet bei Erhitzen in Säureüberschuss deutlich schneller und umfassender statt, als bei Erhitzen in Wasser. Die Säureprotonen reagieren mit dem Carbonylsauerstoff und begünstigen dadurch den Angriff von Nucleophilen am Carbonylkohlenstoff.

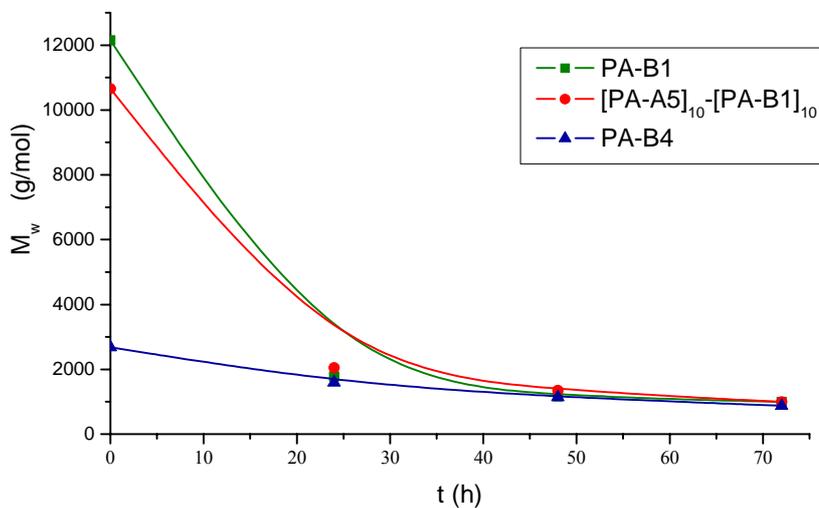


Abb. 5.1.24: Änderung von M_w errechnet aus den inhärenten Viskositäten η_{inh} der sulfonierten Homopolymere PA-B1 und PA-B4 sowie des Blockcopolymers $[\text{PA-A5}]_{10}\text{-}[\text{PA-B1}]_{10}$ in Abhängigkeit von der Zeit bei Einwirkung von 2%-iger H_2SO_4 unter Testbedingungen (140°C , 3 bar)

Der Abbau in Säure wird durch die vergleichsweise hohen Temperaturen stark katalysiert. Bei Raumtemperatur zeigten in konz. Schwefelsäure gelöste Polyamide nach 48 h noch keinen Molmasseabbau ($\eta = \text{const.}$).

5.1.4.7 Leitfähigkeitsmessungen

Leitfähigkeitsmessungen in Abhängigkeit von der Temperatur wurden bei der GKSS in Geesthacht an Membranen des sulfonierten Homopolymers PA-B1, der Blockcopolymeren [PA-A5]₁₀-[PA-B1]₁₀ und [PA-A5]₁₀-[PA-B1]₅ sowie an einer Membran aus dem statistischen Copolymer PA-A5-B1 (1:1)_{statistisch} durchgeführt. Die berechneten und experimentell bestimmten IEC-Werte der untersuchten Membranen sind in Tabelle 5.1.11. enthalten. Die Dicke der Membranen betrug jeweils 20 µm ± 3 µm. Die Messungen erfolgten ohne vorherige Konditionierung der Membranen bei 100% relativer Luftfeuchtigkeit.

Erwartungsgemäß ist die höchste Leitfähigkeit bei der Membran des Homopolymers PA-B1 mit einem theoretischen Sulfonierungsgrad von 50% zu beobachten, Abbildung 5.1.25. Der Vergleich der Kennlinien von [PA-A5]₁₀-[PA-B1]₁₀ und des analogen statistischen Copolymers zeigt eine deutlich höhere Protonenleitfähigkeit der Blockcopolymermembran. Da bei beiden Proben mit einem theoretischen Sulfonierungsgrad von 25% die experimentell bestimmten IEC-Werte vergleichbar sind (Tabelle.5.1.11), wird die höhere Leitfähigkeit auf die Blockstruktur sowie die phasenseparierte Morphologie im Polymer zurückgeführt. Die Membran des Blockcopolymeren [PA-A5]₁₀-[PA-B1]₅ erreicht ebenfalls bessere Leitfähigkeiten als die Membran des statistischen Copolymeren PA-A5-B1 (1:1)_{statistisch}.

Die hohe Sulfonsäuregruppendichte in den B-Blöcken der Blockcopolymeren und die „Verschaltung“ der B-Blöcke durch die Phasenseparation führt zu einer Verbesserung der Protonenleitfähigkeit gegenüber Membranen, bei denen die gleiche Anzahl Sulfonsäuregruppen mit statistischer Verteilung in der Polymermembran vorliegen.

Die ermittelten Leitfähigkeiten sind jedoch vergleichsweise gering. Für Nafion[®] und sulfonierte Polyetherketon-Membranen werden unter den gegebenen Bedingungen Leitfähigkeiten bis zu ca. 30 mS/cm gemessen.

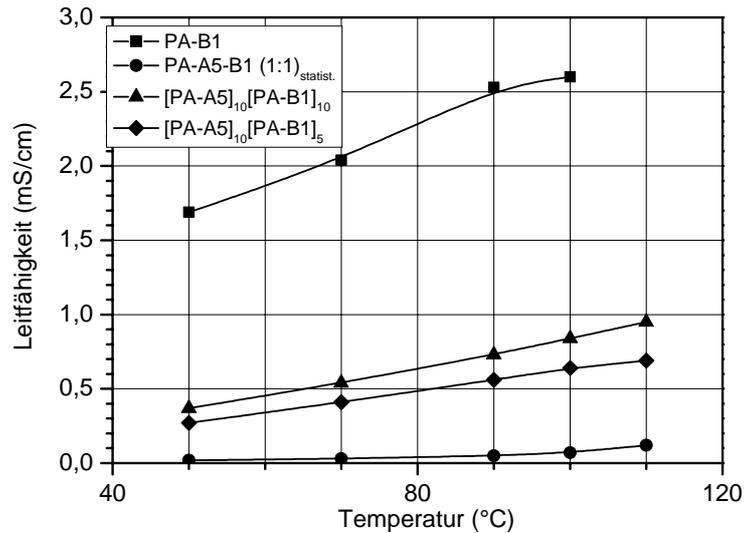


Abb. 5.1.25: Leitfähigkeiten von Membranen aus PA-B1, [PA-A5]₁₀[PA-B1]₁₀, [PA-A5]₁₀[PA-B1]₅ sowie PA-A5-B1 (1:1)_{statistisch} in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen weisen darauf hin, dass insbesondere bei Anwendungen in Brennstoffzellen, die in ihrer Leistung an einen Wasserhaushalt gebunden sind, Polymerelektrolyte auf Basis von phasenseparierten Blockcopolymeren besser geeignet sind als solche, die aus statistischen Copolymeren bestehen, denn die Membranmaterialien sollten eine ausreichend hohe Protonenleitfähigkeit mit einer möglichst geringen Anzahl an Sulfonsäuregruppen gewährleisten können.

Diese gegenläufigen Forderungen nach einer möglichst hohen Sulfonsäuregruppendichte *einerseits*, da zu große Abstände zwischen den leitfähigen Gruppen zur Verringerung der elektrischen Leistung führen, und nach einer möglichst geringen Quellung *andererseits*, da ansonsten die mechanische Stabilität nicht mehr gewährleistet ist, werden durch Membranen aus phasenseparierten Blockcopolymeren offensichtlich besser erfüllt, als durch Membranen, die aus konstitutionsidentischen statistischen Copolymeren bestehen.

5.1.4.8 Ergebnisse der Brennstoffzellentests

Die Testung der Membranen in Brennstoffzellen erfolgte beim DLR. Für diese Tests wurden Membranen aus den Materialien [PA-A5]₁₀-[PA-B1]₁₀, [PA-A5]₃₅-[PA-B1]₃₅, [PA-A5]₁₀-[PA-B1]₅, 1:1 Blend aus PA-A5 und PA-B1, statistisches Copolymer PA-A5-B1 (1:1)_{statist.} mit einer Dicke von 50 µm angefertigt. Üblicherweise werden die

Membranen im feuchten Zustand mit den Elektroden bei erhöhten Temperaturen und hohen Drücken verpresst. Da die an das DLR gelieferten Membranen nicht ausreichend glatt waren, konnten diese nicht nach dem beschriebenen Verfahren zu einer Membran-Elektroden-Einheit verpresst werden. Für die Tests wurden die Membranen daher „lose“ in die Brennstoffzelle eingebaut. Da die Zelleistung wesentlich vom Kontakt zwischen Membran und Katalysator abhängt, war ein erschwerter Protonendurchtritt von vornherein zu erwarten.

Eine Membran aus Homopolymer PA-B1 mit einer Dicke von 50 μm konnte zwar mit den Elektroden verpresst werden, zeigte jedoch auf Grund der hohen Quellung in Wasser eine geringe mechanische Stabilität und zerfiel während des Einbaus in die Brennstoffzelle. Die Ergebnisse der Brennstoffzellentests sind in Abbildung 5.1.26 und in Tabelle 5.1.15 zusammengestellt. Die Standzeit der Membranen im Brennstoffzellenbetrieb betrug maximal vier Tage.

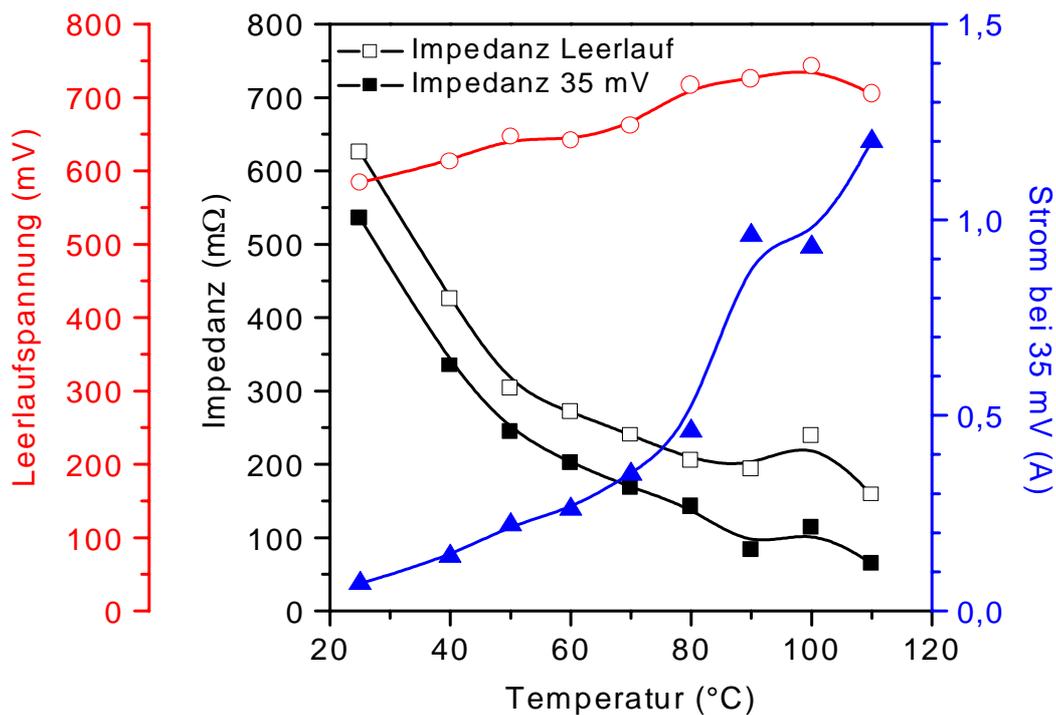


Abb. 5.1.26: Leerlaufspannung (○), Membranwiderstand (Impedanz ■) und Strom (▲) einer Blend-Membran aus PA-A5 und PA-B1 (1:1) in Abhängigkeit von der Temperatur

Tab. 5.1.15: Zusammenstellung der Ergebnisse der DMFC-Tests

Parameter	[PA-A5] ₁₀ - [PA-B1] ₁₀	[PA-A5] ₃₅ - [PA-B1] ₃₅	1:1 Blend aus PA-A5 /PA-B1	PA-A5-B1 (1:1) _{statistisch}	Nafion® 117
IEC (mmol/g) _{ber.}	1,543	1,543	1,543	1,543	0,909
IEC (mmol/g) _{titriert}	0,968	1,078	-	1,080	0,769
Impedanz (mΩ) bei 70°C	232	1812	249	1077	9,2
Leerlaufspannung 35 mV	143	999	182	758	n.b.
Leerlaufspannung 70°C / 90°C	636 / 671 mV	518 / 544 mV	671 / 711 mV	623 / 657 mV	590 / 627 mV
Methanoldurchtritt relativ zu Nafion	20%	50%	< 10%	20 - 50 %	100%
Strom bei 70°C, 35 mV	0,46 A	0,24 A (bei 80°C)	0,51	0,09	8,5 A

Die Ergebnisse in Tabelle 5.1.15 zeigen, dass die Blockcopolymermembranen sowie die Membran des Blends, also die Materialien mit phasenseparierter Morphologie, auch in der DMFC höhere Protonenleitfähigkeiten erreichen, als das entsprechende statistische Copolymer PA-A5-B1 (1:1)_{statistisch}. Damit werden die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen durch die DLR-Tests bestätigt. Im Vergleich zu [PA-A5]₁₀-[PA-B1]₁₀ wird mit der Membran [PA-A5]₃₅-[PA-B1]₃₅ trotz nachgewiesener Phasenseparation ein geringerer Strom erzielt, was auf den höheren Methanoldurchtritt bei dieser Membran zurückgeführt wird (50% relativ zu Nafion®117).

Der maximal abgreifbare Strom, der durch die phasenseparierten Aramidmembranen erreicht wird, liegt deutlich unter dem Wert für Nafion®117 (8,5 A bei 70°C, 35 mV). Infolge des ungenügenden Kontaktes zwischen den Membranen und den Elektroden wird davon ausgegangen, dass die Zelleistung im Falle der Aramidmembranen nur unvollständig abgerufen werden konnte. Darauf deuten auch die gemessenen Leerlaufspannungen hin. Diese sind sowohl bei der Blendmembran, als auch bei allen anderen getesteten Membranen größer, als bei Nafion®117 mit Ausnahme der Membran [PA-A5]₃₅-[PA-B1]₃₅, wo die Leerlaufspannung nach Einfahren der Membran im Bereich von Nafion®117 lag. Damit sollten die Aramidmembranen ausreichend protonenleitfähig

sein. Die ebenfalls in der Tabelle enthaltenen Impedanzen, gemessen bei hohen Frequenzen, geben insbesondere einen Anhaltspunkt über die Membranwiderstände.

Im DMFC-Teststand zeigten die Polyaramidmembranen eine deutlich bessere Methanolbarriere als Nafion[®]117, unabhängig davon, ob ein Blockcopolymer oder ein statistisches Copolymer zur Membranherstellung verwendet wurde. Der Methanoldurchtritt betrug bei der Membran [PA-A5]₁₀-[PA-B1]₁₀ nur 20%, bei der Membran [PA-A5]₃₅-[PA-B1]₃₅ 50%, bei der Blendmembran nur 10% des für Nafion[®]117 ermittelten Wertes.

5.1.5 Zusammenfassung Polyaramide

Am Beispiel der Polyaramide konnte gezeigt werden, dass Ionenaustauschmembranen aus Multiblockcopolymeren mit phasenseparierter Morphologie andere Eigenschaften aufweisen als Membranen, die aus konstitutionsidentischen statistischen Copolymeren hergestellt wurden. So lag die erreichte Protonenleitfähigkeit bei Membranen mit statistischer Verteilung der protonenleitenden Sulfonsäuregruppen in den Copolymeren deutlich unter der Protonenleitfähigkeit von Membranen aus Blockcopolymeren mit phasenseparierter Morphologie, bei denen die gleiche Anzahl protonenleitender Sulfonsäuregruppen in den B-Blöcken lokal konzentriert vorlag. Das zeigten sowohl die Leitfähigkeitsmessungen als auch die Testversuche in der Brennstoffzelle durch das DLR. Der höhere elektrische Wirkungsgrad wird wesentlich auf die phasenseparierte Morphologie zurückgeführt, die ein „Verschalten“ der B-Blöcke ermöglichen sollte, vergleichbar mit Clusterstrukturen. Damit wurde die Richtigkeit des theoretischen Ansatzes der vorliegenden Arbeit „neue polymere Membranen aus phasenseparierten [(A)_n(B)_m]_x –Multiblockcopolymeren“ am Beispiel der Aramide bestätigt. Auch hinsichtlich Quellverhalten zeigten sich Unterschiede zwischen Multiblock- und analogen statistischen Copolymer-Membranen. Im Falle der Multiblockcopolymeren konnte die Wasseraufnahme durch Erhöhung der Blocklängen geringfügig reduziert werden, was auf die bessere Phasenseparation, also die Entmischung von unsulfoiertem A- und sulfoiertem B-Block bei größeren Blockeinheiten zurückgeführt wird. In DMFC-Tests zeigten die Polyaramidmembranen eine im Vergleich zu Nafion[®]117 deutlich bessere Methanolbarriere, unabhängig davon, ob ein Blockcopolymer oder ein statistisches Copolymer zur Membranherstellung verwendet wurde. Dieses Ergebnis korreliert mit den Aussagen der Diffusions- und Pervaporationsexperimente. Der Methanoldurchtritt betrug bei der Membran [PA-A5]₁₀-[PA-B1]₁₀ nur 20%, bei der Blendmembran nur 10% des für Nafion[®]117 ermittelten Wertes. Als Polymerelektrolyte in der DMFC sind Polyaramide aufgrund ihrer mangelhaften chemischen Stabilität unter Anwendungsbedingungen jedoch nicht geeignet.

5.2 (AB)_m-Multiblockcopolymeren und statistische Copolymeren auf der Basis aromatischer Polyether

Die besondere Eignung von phasenseparierten Multiblockcopolymeren als protonenleitendes Membranmaterial konnte am Beispiel der Polyamide nachgewiesen werden. Die Blockstruktur führte, verglichen mit analogen statistischen Copolymeren, zu einer höheren Protonenleitfähigkeit sowie einer verbesserten Leistung im DMFC-Teststand. Damit wurde der theoretische Ansatz der Arbeit am Beispiel der Polyamide bestätigt.

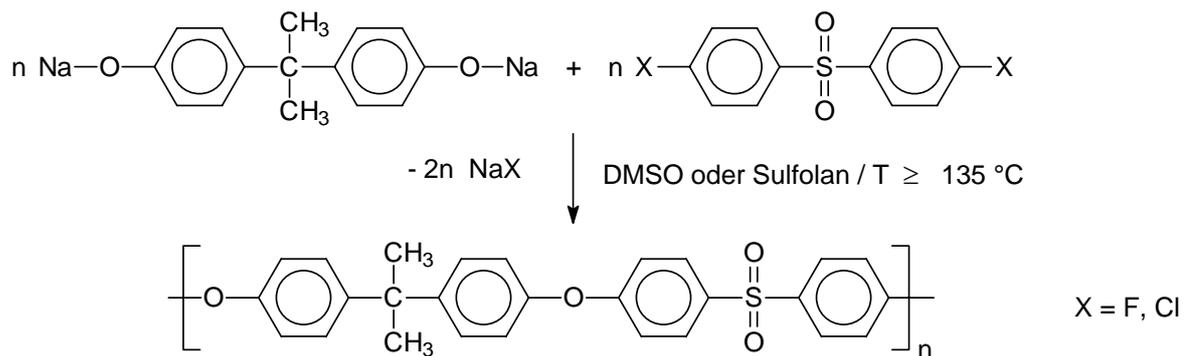
Nachfolgend sollen Polyethersulfone als weitere Polymerklasse untersucht werden.

Polyethersulfone oder -ketone sind aufgrund ihrer Thermostabilität sowie ihrer chemischen Beständigkeit als Membranmaterial für den Einsatz in der DMFC von allgemeinem Interesse (Abschnitt 2.2.4). Üblicherweise werden sulfonierte Polyethersulfone oder -ketone durch Nachsulfonierung kommerzieller Polymere hergestellt.⁶⁵⁻⁶⁷ Darüber hinaus beschäftigen sich einige Arbeiten mit der Einführung von protonenleitenden Sulfonsäuregruppen durch Verwendung sulfonierter Monomereinheiten bei der Polymersynthese.¹²³ Insbesondere soll auf die Arbeiten von Mc Grath⁷¹⁻⁷⁷ und Chong K. Shin^{124,125} hingewiesen werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden, unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Modelluntersuchungen (Abschnitt 4), chemisch stabile sulfonierte Polyethersulfone in Form von Blockcopolymeren und statistischen Copolymeren hergestellt. Die Charakterisierung der Membranen erfolgte wie schon bei den Polyamiden durch Bestimmung von Ionenaustauschkapazität, Quellvermögen, Methanolbarriere und schließlich durch Leitfähigkeitsmessungen (GKSS) sowie Brennstoffzellentestversuche (DLR).

5.2.1 Synthese und Charakterisierung der Homopolymere

Polyethersulfone können durch nukleophile Substitution von Halogenaromaten hergestellt werden. Bereits 1963 publizierten Farnham und Johnson über die Polykondensation von 4,4'-Dichlor- oder 4,4'-Difluordiphenylsulfonen mit Natriumsalzen verschiedener Bisphenole in inerten aprotischen Lösemitteln, wie bspw. DMSO entsprechend Gleichung 5.7.^{126,127}



Gl. 5.7: Polykondensation nach Farnham, Johnson et al.

Die Durchführung der Polykondensationen in polaren aprotischen Medien, in denen sowohl die Monomere als auch die Polymere löslich sind, führt zu nahezu vollständiger Umsetzung. Für die industrielle Nutzung ist bei dieser Methode der Verbrauch großer Mengen kostenintensiver Lösemittel nachteilig.

Kricheldorf und Bier entwickelten das lösemittelfreie Verfahren der Kondensation in Schmelze.¹²⁸ Dabei werden die silylierten Bisphenole mit Difluoraromaten unter Zusatz von CsF als Katalysator (Überführung der Bisphenole in die Phenolate mittels CsF) umgesetzt, Abbildung 5.2.1. Je nach Nukleophilie des eingesetzten Bisphenols findet die Kondensation in Schmelze bei Temperaturen bis 280°C statt.

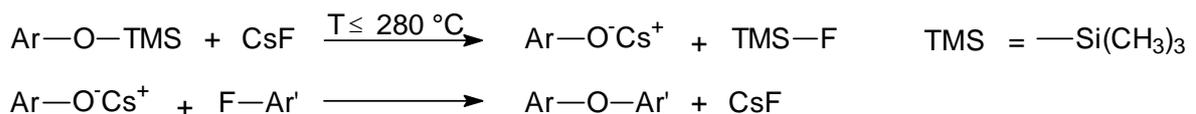


Abb. 5.2.1: Reaktionsmechanismus der Schmelzekondensation unter Zusatz von CsF als Katalysator

Die im Rahmen der Arbeit hergestellten Homopolymere und Copolymere wurden durch Polykondensationen nach der „Silylmethode“ in Lösung erhalten, die ebenfalls durch Kricheldorf beschrieben wurde.¹²⁹



Abb. 5.2.2: Reaktionsmechanismus der Silylmethode in Lösung unter Zusatz von Kaliumcarbonat

Durch Überführung der hochschmelzenden Bisphenole in die Silylether werden Monomere erhalten, die durch Destillation vergleichsweise einfach gereinigt werden können. Darüber hinaus sind die Silylether im Vergleich zu den freien Bisphenolen (insbesondere Hydrochinonsulfonsäure) besser in dipolar aprotischen Lösemitteln wie N-Methylpyrrolidon (NMP) oder N,N-Dimethylacetamid (DMAc) löslich. Wasser und Halogenwasserstoff als Nebenprodukte werden mit der Silylmethode vermieden und somit das Risiko von säurekatalysierten Nebenreaktionen vermindert.

Um höhermolekulare Produkte zu erhalten, muss die Erzeugung von Anionen aus den silylierten Bisphenolen (Erzeugung des Nucleophils) allerdings begünstigt werden. Alkalimetallcarbonate besitzen in dieser Hinsicht eine hinreichende Aktivität.

Die in situ-Erzeugung der Alkaliphenolate durch Zusatz wasserfreier Alkalimetallcarbonate in NMP / Toluol als Lösemittel wurde bereits von Mohanty Mitte der 80iger Jahre publiziert.^{130, 131}

Unsulfoziierte Homopolymere (A-Blöcke)

Wie schon bei den Aramiden praktiziert, wurden verschiedene Homopolymere hergestellt (Abbildung 5.2.3) und nachfolgend charakterisiert. Ziel war die Auswahl besonders geeigneter, unsulfozierter Blocksegmente, entsprechend den bereits o.g. Anforderungen an die A-Blöcke, wie chemische und thermische Stabilität unter Anwendungsbedingungen sowie maximale Methanolrückhaltung.

Die Homopolymere wurden durch Umsetzung von 4,4'-Difluordiphenylsulfon mit den silylierten Derivaten der Bisphenole 4,4'-Dihydroxybiphenyl (PSU-A1), 2,6-Dihydroxynaphthalin (PSU-A2), Bisphenol-A (PSU-A3), 2-Phenylhydrochinon (PSU-A4), Resorcin (PSU-A5) und Hydrochinon (PSU-A6) entsprechend der Reaktionsgleichung in

Abbildung 5.2.4 erhalten.

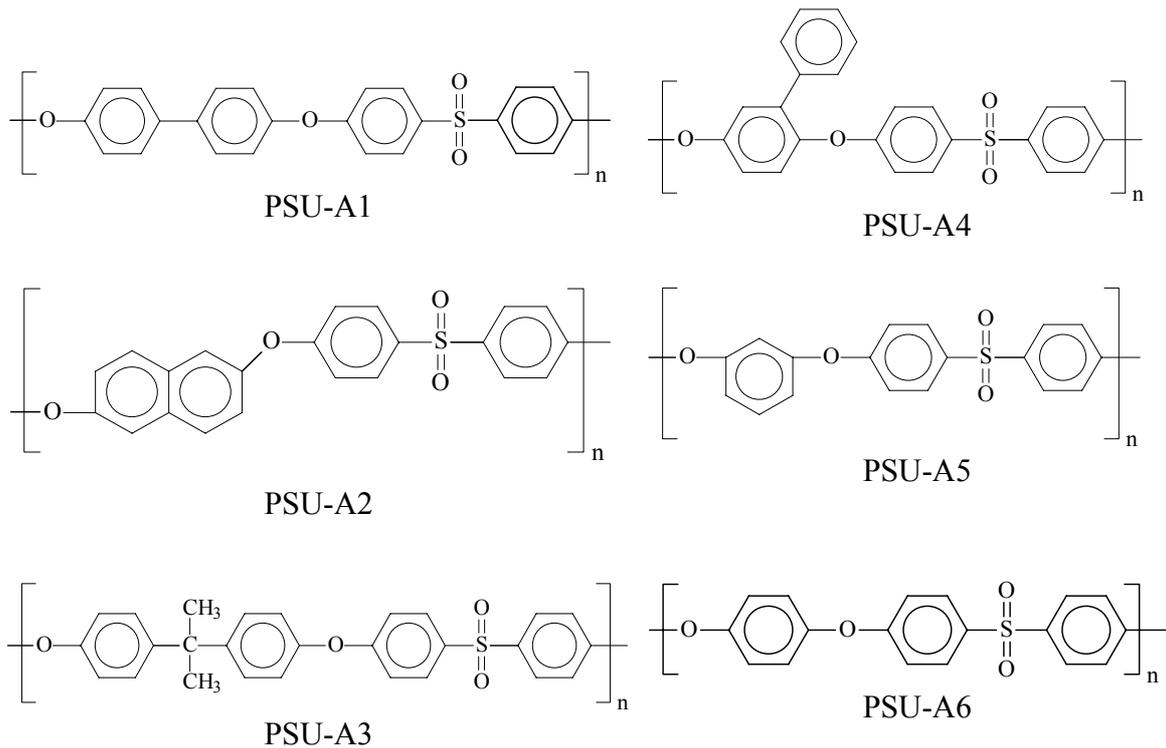


Abb. 5.2.3: Unsulfonierte Polyethersulfone (A-Blöcke)

Die verschiedenen Bisphenole wurden mit 4,4'-Difluordiphenylsulfon im Molverhältnis 1:1 umgesetzt.

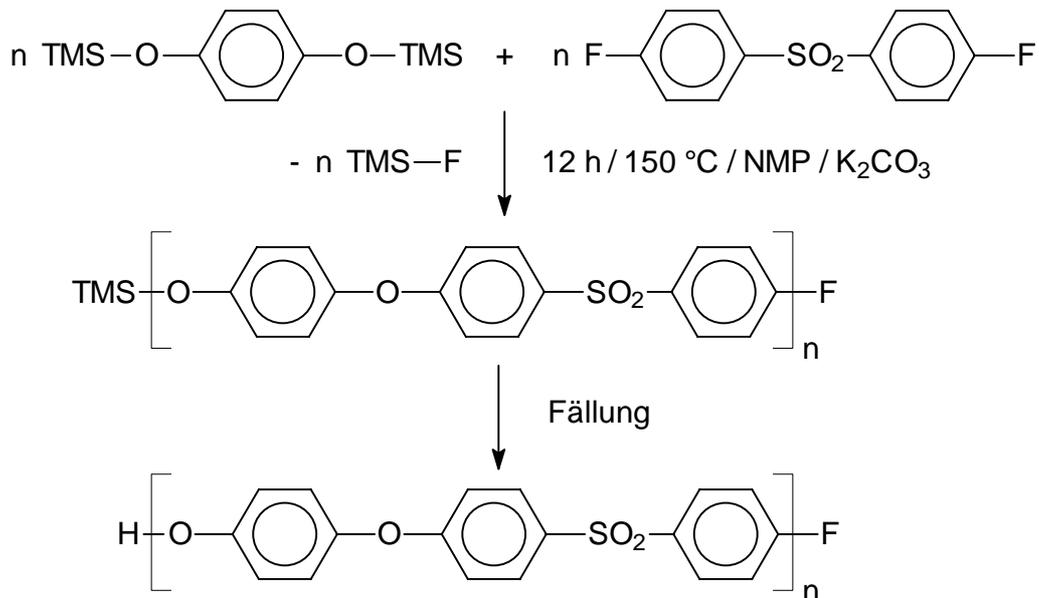


Abb. 5.2.4: Allgemeine Reaktionsgleichung der Kondensation von 4,4'-Difluordiphenylsulfon mit silylierten Bisphenolen zu Polyethersulfonen in Lösung

Die Produkte wurden hinsichtlich ihrer Molmassen und inhärenten Viskositäten, sowie ihrer thermischen und chemischen Beständigkeit charakterisiert. Entsprechende Ergebnisse sind nachfolgend zusammengestellt.

Tab. 5.2.1: Inhärente Viskositäten η_{inh} bei 25°C (gemessen in Dimethylacetamid, Kapillare 0a) sowie M_w , M_n und M_w/M_n aus der GPC der unsulfonierten Homopolymere

Homopolymer	η_{inh} (dl/g)	M_w GPC (g/mol)	M_n GPC (g/mol)	M_w/M_n
PSU-A1	1,02	141.850	36.050	3,93
PSU-A2	0,43	6.050	2.350	2,57
PSU-A3	0,72	23.750	5.000	4,75
PSU-A4	0,27	4.800	1.400	3,43
PSU-A5	0,47	9.100	1.600	5,69
PSU-A6	0,49	12.100	3.000	4,03

Wie die Tabelle 5.2.1 zeigt, werden trotz nahezu konstanter Reaktionsbedingungen deutlich unterschiedliche Molmassen erreicht, was auf Reaktivitätsunterschiede sowie Unterschiede bzgl. sterischer Voraussetzungen der eingesetzten Bisphenole zurückgeführt wird. Die Molekulargewichtsverteilung konnte durch Verbesserung der Lösemittelqualität (3-fache Destillation von NMP), Variation der Konzentrationsverhältnisse (geringfügiger Überschuss von 4,4'-Difluordiphenylsulfon) und Zusatz von Kaliumcarbonat im Überschuss in Richtung engerer Molekulargewichtsverteilung verschoben werden. Hinsichtlich der angestrebten Phasenseparation sind die gemessenen Werte aber noch vergleichsweise hoch.

Chemische und thermische Stabilität der A-Blöcke

Zur Untersuchung der chemischen Stabilität der unsulfonierten Blocksegmente wurden die Proben über die Dauer von 168 h in verdünnter Salzsäure erhitzt (135°C, 3 bar). Unter diesen simulierten DMFC-Bedingungen sind die sulfonsäuregruppenfreien Homopolymere stabil, was ein Vergleich der GPC-Daten vor und nach der Behandlung der Proben zeigt (Tabelle 5.2.2).

Tab. 5.2.2: $M_{w\text{ GPC}}$, $M_{n\text{ GPC}}$ und M_w/M_n unsulfonierter Polyethersulfone vor und nach dem Erhitzen in 2%-iger Salzsäure (135°C, 3 bar, 168 h)

Homopolymer	$M_{w\text{ GPC}}$ (g/mol)	$M_{n\text{ GPC}}$ (g/mol)	$M_w/M_{n\text{ GPC}}$ (g/mol)
	a) vor und b) nach dem Erhitzen	a) vor und b) nach dem Erhitzen	a) vor und b) nach dem Erhitzen
PSU-A1	a) 141.850	a) 36.050	a) 3,93
	b) 142.300	b) 37.200	b) 3,82
PSU-A2	a) 6.100	a) 2.400	a) 2,54
	b) 6.500	b) 2.400	b) 2,71
PSU-A3	a) 23.850	a) 5.000	a) 4,77
	b) 23.500	b) 6550	b) 3,59
PSU-A4	a) 4.800	a) 1.400	a) 3,43
	b) 4.500	b) 1.350	b) 3,33
PSU-A5	a) 9.100	a) 1.600	a) 5,69
	b) 10.200	b) 2.300	b) 4,43
PSU-A6	a) 12.100	a) 3.000	a) 4,03
	b) 11.600	b) 3.200	b) 3,62

Thermische Stabilität

Die TGA-Kurven der unsulfonierten Homopolymere zeigen thermische Abbaureaktionen erst weit oberhalb der Betriebstemperatur der DMFC. Ein 1%-iger Masseverlust setzt je nach Homopolymer im Temperaturbereich zwischen 360 – 460 °C ein. Masseverluste bis ca. 200°C sind auf Wasser- bzw. Lösemittelaustrag zurückzuführen.

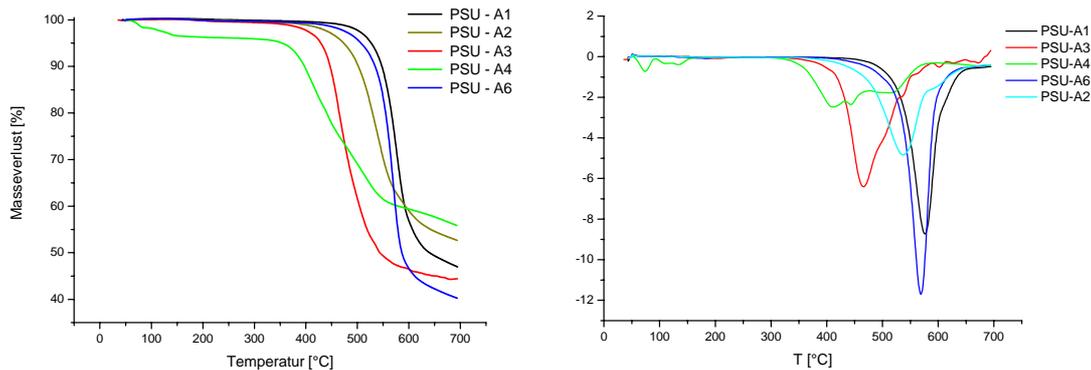


Abb. 5.2.5: TGA-Kurven unsulfonierter Homopolymere

Barriereigenschaften gegenüber Methanol

Von allen o.g. Homopolymeren konnten Membranen hergestellt werden. Die Membran des PSU-A2 zerbrach allerdings bei Einbau in die Diffusionszelle, was auf die vergleichsweise niedrige Molmasse des Materials zurückgeführt wird. Für die übrigen 5 Membranen konnten Diffusionskoeffizienten kleiner $1 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$ ermittelt werden. Damit sind diese Membranen quasi undurchlässig für Methanol (Nachweisgrenze) und als unsulfonierte Blocksegmente grundsätzlich geeignet. Aufgrund der hohen Molmasse wird das PSU-A1 nachfolgend bei der Herstellung von Copolymeren favorisiert (Wasseraufnahme 1,4 %).

Sulfonierte Homopolymere (B-Blöcke)

Die Modelluntersuchungen zeigten, dass die Stabilität aromatisch gebundener Sulfonsäuregruppen unter simulierten DMFC-Bedingungen wesentlich von Substituenteneffekten bestimmt wird. So werden Hydrochinonmonosulfonsäure und Hydrochinondisulfonsäure bei Erhitzen in Wasser oder verdünnter Salzsäure mehr oder weniger schnell desulfoniert. Durch Veretherung beider Hydroxygruppen, beispielsweise

durch Umsetzung der Bisphenole mit 4,4'-Difluordiphenylsulfon, wird der Donoreffekt der Substituenten auf die Benzolsulfonsäureeinheit entscheidend verringert und dadurch der elektrophile Angriff eines Protons verhindert. Es konnten Oligomere mit einer chemisch stabilen Aromatensulfonierung erhalten werden (Kapitel 4).

Im folgenden wird als sulfoniertes B-Blocksegment PSU-B1 verwendet, welches durch Umsetzung von Tris-TMS-Hydrochinonmonosulfonsäure mit 4,4'-Difluordiphenylsulfon erhalten und durch Fällung in eisgekühltem Ethanol isoliert werden kann, Abbildung 5.2.6.

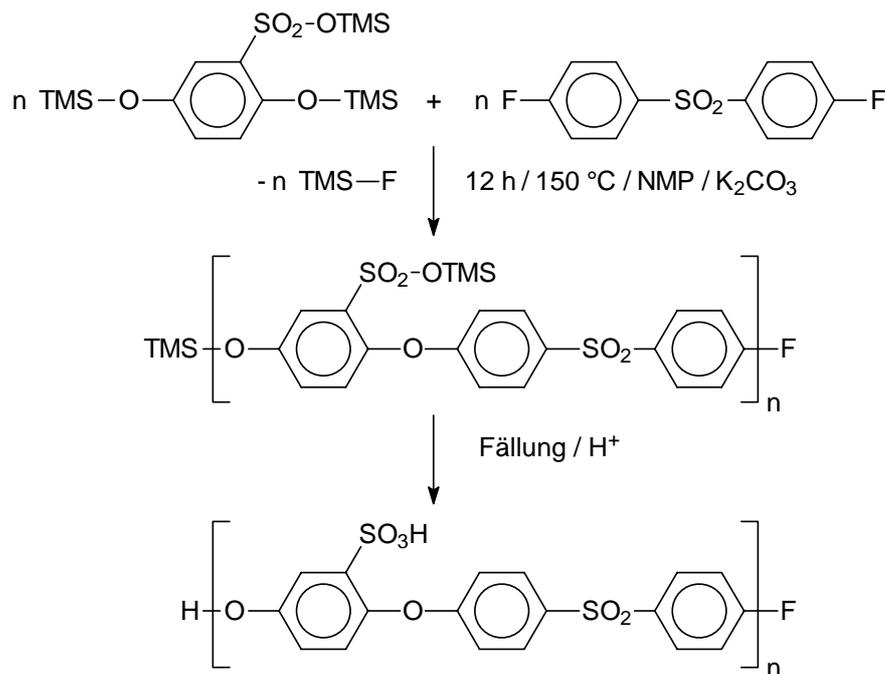


Abb. 5.2.6: Allgemeine Reaktionsgleichung für die Synthese des sulfonierten Homopolymers PSU-B1

Chemische und thermische Beständigkeit

In Übereinstimmung mit den Modelluntersuchungen wurde die chemische Beständigkeit des Homopolymers PSU-B1 bei Erhitzen in Wasser und 2%-iger HCl (135°C, 168 h) bestätigt, wie die GPC-Daten in Tabelle 5.2.3 zeigen.

Tab. 5.2.3: M_w , M_n sowie M_w/M_n des sulfonierten Polyethersulfons PSU-B1 vor und nach Behandlung mit Wasser oder 2%-iger HCl im Sterilisator unter simulierten Anwendungsbedingungen (135°C, 3 bar, 168 h)

Homopolymer	M_w (g/mol) a) Vor Behandlung b) H₂O c) 2%-ige HCl	M_n (g/mol) a) Vor Behandlung b) H₂O c) 2%-ige HCl	M_w/M_n (g/mol) a) Vor Behandlung b) H₂O c) 2%-ige HCl
PSU-B1	a) 32300	a) 11600	a) 2,78
	b) 31600	b) 11500	b) 2,75
	c) 53400	c) 14800	c) 3,61

Während unter Einfluss von Wasser die GPC-Daten des PSU-B1 vor und nach der Behandlung vergleichbar sind, steigen M_w und M_n bei Erhitzen der Probe in 2%-iger Salzsäure. Durch den unter Säureeinfluss stattfindenden Kationenaustausch an der Sulfonsäuregruppe $K^+ \leftrightarrow H^+$ (Überführung der Kaliumsulfonate in die freie Säureform) ändern sich die Wechselwirkungen innerhalb des Moleküls aber auch die Wechselwirkung der Probe mit dem Elutionsmittel (DMAc) bzw. der stationären Phase (Zorbax) bei der GPC.

Abbaureaktionen konnten ebenfalls durch den Vergleich der 1H - NMR-Spektren ausgeschlossen werden. Das sulfonierte Homopolymer PSU-B1 ist wasserlöslich und musste vor den GPC- und NMR-Untersuchungen durch Entfernen des Lösemittels am Rotationsverdampfer isoliert werden.

Anhand der TGA-Kurven der Copolymere wird später noch gezeigt, dass sulfonierte Blocksegmente aus PSU-B1 im Arbeitsbereich der DMFC auch thermisch stabil sind, Abbildung 5.2.14. Damit sollten Oligomere vom Typ PSU-B1 als protonenleitende Blöcke zur Synthese von unter Anwendungsbedingungen der DMFC stabilen Blockcopolymeren geeignet sein.

5.2.2 Synthese und Charakterisierung der Copolymere

Die Blockcopolymere wurden jeweils in 2 Schritten hergestellt (Abschnitt 7.4.2) :

1. Synthese der unsulfoierten (A) und der sulfoierten (B) Blocksegmente
nach der Silylmethode in Lösung (12h, 150°C, NMP, Kaliumcarbonat)

Es wurden zeitgleich jeweils A-Blöcke mit Silyletherendgruppen und B-Blöcke mit F-Endgruppen synthetisiert, Abbildungen 5.2.7 und 5.2.8.

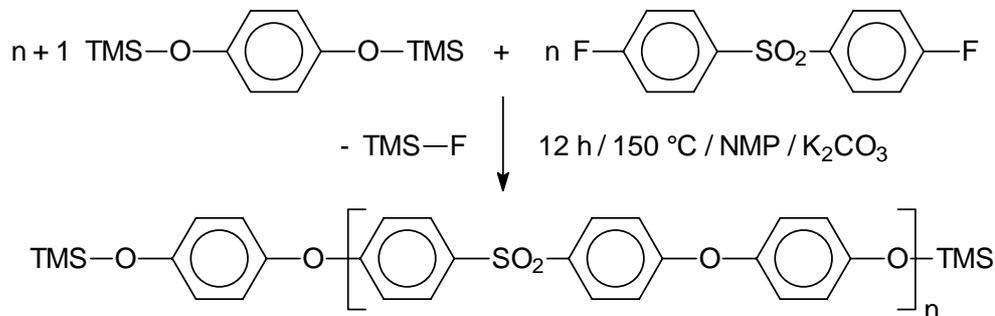


Abb. 5.2.7: Synthese eines unsulfoierten Blocksegmentes (A-Block)

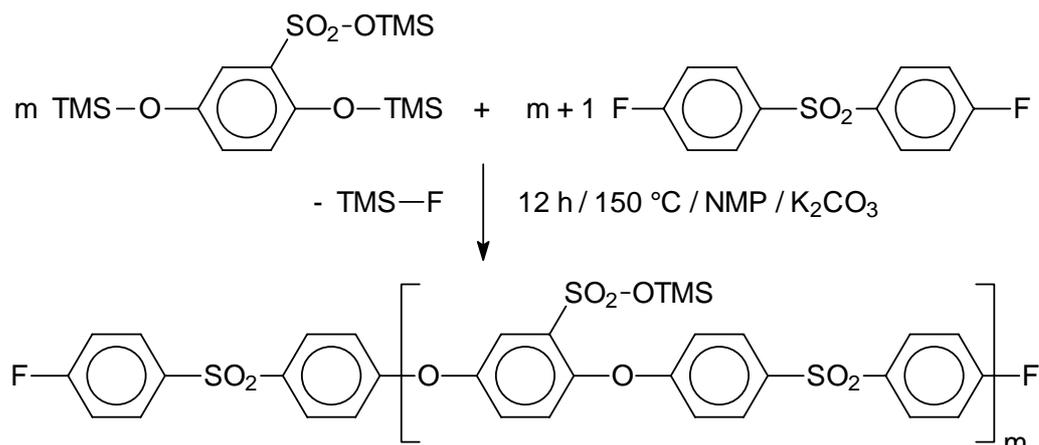


Abb. 5.2.8: Synthese eines sulfoierten Blocksegmentes (B-Block)

Die Blocksegmente wurden nicht isoliert, d.h. verblieben mit ihren reaktiven Endgruppen jeweils in den Reaktionslösungen.

2. Blockcopolymerisation

Zur Synthese des Blockcopolymeres wurde die noch heiße Reaktionslösung des B-Blockes vollständig in den Reaktionskolben mit dem A-Block überführt. Hierzu wird mit trockenem NMP möglichst unter Minimierung von Luftkontakt gespült. Die vereinigten Blöcke werden 12 h bei 150°C ebenfalls unter Einleiten eines schwachen Argonstromes

gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Copolymerlösung über eine G1-Fritte (Abtrennen von überschüssigem K_2CO_3) in Ethanol eingerührt und damit gefällt. Das Produkt wird abgesaugt und mehrfach mit heißem Ethanol zur Beseitigung von Lösemittelresten (NMP) gewaschen. Es wird im Vakuumtrockenschrank bei 80°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

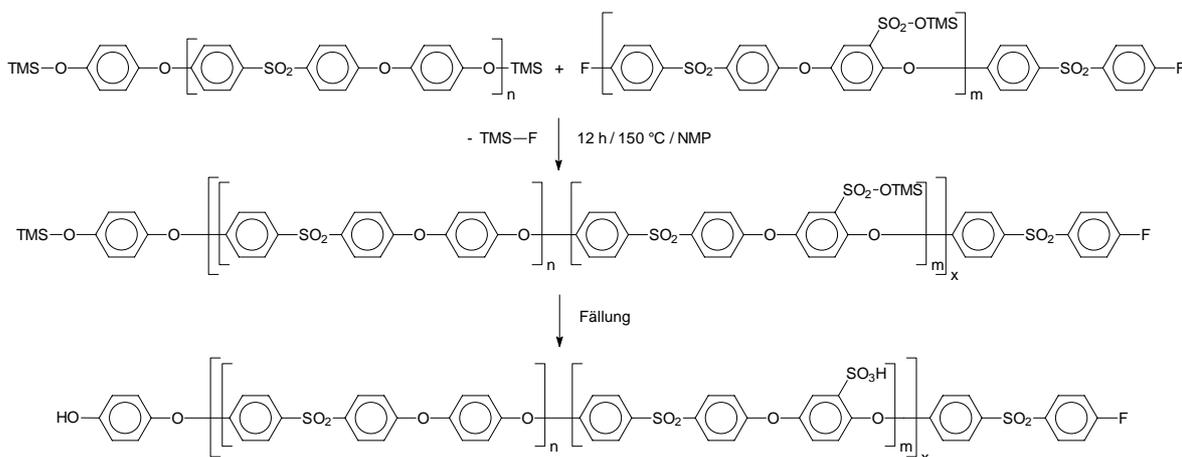


Abb. 5.2.9: Synthese des Blockcopolymeres $[(\text{PSU-A1})_n(\text{PSU-B1})_m]_x$

Blocklängen und -anteile in den Multiblockcopolymeren (MBC) lassen sich über das Molverhältnis der Ausgangsstoffe einstellen, Tabelle 7.4. Die Blocklängen n und m wurden mit 5, 10, 15 und 20 variiert. Zur Reaktionskontrolle wurde für die Copolymere vorrangig die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie genutzt (Abschnitt 5.2.3.1). Eine Probennahme aus den fertigen Reaktionslösungen der Blocksegmente am Ende von Schritt 1 wurde vermieden, da die Molverhältnisse aller eingesetzten Monomere exakt aufeinander abgestimmt waren.

Um zu Aussagen über den Einfluss der Blockstruktur auf die Membraneigenschaften (elektrische Leistung, Quellverhalten, mechanische Stabilität, Methanolrückhaltung) gelangen zu können, wurden als Vergleichsproben konstitutionsisomere statistische Copolymere (RC) synthetisiert.

Es wurde auch hier die „Silylmethode“ in Lösung angewendet, wobei die Monomersteine (4,4'-Difluordiphenylsulfon sowie unsulfoniertes und sulfoniertes silyliertes Bisphenol) in einem Schritt umgesetzt werden.

Der Ansatz wird im Ölbad 12 h bei 150°C gerührt. Die erhaltene Polymerlösung wird nach dem Abkühlen über eine G1-Fritte filtriert (Abtrennen von überschüssigem K_2CO_3) und

anschließend in Ethanol unter Rühren gefällt. Das Produkt wird abgesaugt und zur Beseitigung von Lösemittelresten (NMP) mehrfach mit heißem Ethanol gewaschen. Es wird im Vakuumtrockenschrank bei 80°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Um nähere Aussagen zum strukturellen Unterschied zwischen den Blockcopolymeren (räumliche Konzentration der Sulfonsäuregruppen in den B-Blöcken) und dem statistischen Copolymer RC 1:1 (rein statistische Verteilung der Sulfonsäuregruppen im Polymer) zu erhalten, wurde der Aufbau des statistischen Copolymers kinetisch untersucht. Bei der Synthese von RC 1:1 wurden die Monomerbausteine Tris-TMS-Hydrochinonmonosulfonsäure, 4,4'-Dihydroxybiphenyl und 4,4'-Difluordiphenylsulfon in einem Kolben gleichzeitig zur Reaktion gebracht. Es reagiert sowohl die Tris-TMS-Hydrochinonmonosulfonsäure mit 4,4'-Difluordiphenylsulfon bzw. F-terminierten Oligomeren F-R als auch das Bis-TMS-4,4'-Dihydroxybiphenyl. Reaktivitätsunterschiede dieser beiden Bisphenole hinsichtlich ihrer Umsetzung mit F-R können dazu führen, dass im Polymer keine rein statistische Verteilung der Monomerbausteine, sondern auch mehr oder weniger große sulfonsäuregruppenfreie- oder sulfonsäuregruppenhaltige Abschnitte vorliegen. Um dazu Aussagen machen zu können, wurde die Synthese des statistischen Copolymers RC 20/5 zeitlich verfolgt. Hierzu wurden dem Reaktionsansatz in Abständen Proben entnommen und diese in Ethanol ausgefällt. Die Proben wurden mittels GPC-Messungen und ¹H-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Das Verhältnis der Bisphenolbausteine Hydrochinonmonosulfonsäure und Dihydroxybiphenyl in den genommenen Proben kann wie in Abschnitt 5.2.3.1 noch genauer beschrieben wird, aus den ¹H-NMR-Spektren ermittelt werden. Zur Vereinfachung wurden in diesem Falle das Signal bei 7,4- 7,52 ppm für das zur Sulfonsäuregruppe ortho-ständige Proton und das Signal bei 7,68-7,80 ppm, Signal der zur Etherbindung meta-ständigen Protonen des Biphenylbausteines, zueinander ins Verhältnis gesetzt.

Die aus den ¹H-NMR-Spektren ermittelten Integralverhältnisse L(A)/L(B), die daraus errechneten IEC-Werte sowie die jeweils zugehörigen GPC-Daten sind in Tabelle 5.2.4 enthalten.

Tab. 5.2.4: Integralverhältnis L(A)/L(B) in den ¹H-NMR-Spektren der nach 1h, 2h, 3h, 4h, 5h und 24 h gefällten Proben des statistischen Copolymers RC 20/5, die daraus ermittelten IEC-Werte sowie die GPC-Daten der Proben

Probenahme nach	L(A)/L(B) theoretisch 4:1	IEC_{NMR} (mmol/g) IEC_{theor.} = 0,5	M_w GPC (g/mol)	M_n GPC (g/mol)	M_w/M_n GPC (g/mol)
1 h	1,30 : 1	1,082	5.500	3.000	1,83
2 h	1,64 : 1	0,943	7.800	4.000	1,95
3 h	1,90 : 1	0,860	9.400	4.700	2,00
4 h	1,99 : 1	0,833	11.950	5.600	2,13
5 h	2,24 : 1	0,770	14.250	6.500	2,19
24 h	3,76 : 1	0,524	42.650	13.500	3,16

Wie die Ergebnisse zeigen, nehmen die IEC-Werte mit der Reaktionsdauer ab und erreichen nach 24 h etwa annähernd den erwarteten theoretischen Wert von 0,5 mmol/g. Das bedeutet, dass zu Beginn der Reaktion die Tris-TMS-Hydrochinonmonosulfonsäure im Vergleich zum unsulfierten Bisphenolbaustein Bis-TMS-4,4'-Dihydroxybiphenyl bevorzugt mit 4,4'-Difluordiphenylsulfon bzw. mit F-terminierten Oligomeren reagiert. Damit liegt keine rein statistische Verteilung der Monomereinheiten vor, sondern es sind auch im statistischen Copolymer partiell blockähnliche Strukturen vorhanden.

Die synthetisierten Copolymere wurden zunächst hinsichtlich ihrer Löseviskositäten in Dimethylacetamid und ihrer Molmassen mittels GPC charakterisiert. In Tabelle 5.2.5 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Tab. 5.2.5: Ausbeuten, inhärente Viskositäten (gemessen in Dimethylacetamid mit Kapillare 0a bei 25°C), Molekulargewichte, Molekulargewichtsverteilung der Multiblockcopolymeren (MBC) aus PSU-A1 und PSU-B1 sowie der konstitutionsisomeren statistischen Copolymeren (RC)

PSU	Ausbeute (%)	$\eta_{inh.}$ (dl/g)	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	M_w/M_n
MBC 5/5	>95	0,81	47450	12550	3,78
MBC 10/10	>95	1,02	65360	18150	3,60
MBC 20/20	>95	0,88	68250	16050	4,25
MBC 10/5	>95	0,57	44000	20700	2,13
MBC 15/5	>95	0,52	53700	24900	2,16
MBC 20/5	>95	0,43	28650	9950	2,88
RC 10/10	>95	1,18	63300	15900	3,98
RC 10/5	>95	0,89	61300	18700	3,28
RC 15/5	>95	0,46	35450	11550	3,07
RC 20/5	>95	0,64	51350	16250	3,16

Die erreichten Molmassen und Molekulargewichtsverteilungen sind bei Blockcopolymeren und statistischen Copolymeren ähnlich, was nicht zuletzt auf den erfolgreichen Verlauf der Blockcopolymerisation hinweist. Auch bei größeren Unterschieden in den Blocklängen von A- und B-Block, wie bei MBC 15/5 oder MBC 20/5 werden noch ausreichend hohe Molekulargewichte erreicht. Da die GPC-Daten auf Pyrrolidonstandards beruhen, kann die Anzahl x der (AB)-Wiederholungen in den verschiedenen Blockcopolymeren nur näherungsweise bestimmt werden, Tabelle 5.2.6.

Tab. 5.2.6: Abgeschätzte mittlere Anzahl x der (AB)-Wiederholungen in den Multiblockcopolymeren aus PSU-A1 und PSU-B1

PSU Multiblockcopolymerere	Abgeschätzte mittlere Anzahl der (AB)-Wiederholungen
MBC 5/5	12
MBC 10/10	8
MBC 20/20	4
MBC 10/5	7
MBC 15/5	7
MBC 20/5	3

Weitere Copolymere wurden durch Umsetzung von PSU-B1 mit unsulfonierten Blöcken PSU-A3 hergestellt, Abbildung 5.2.10.

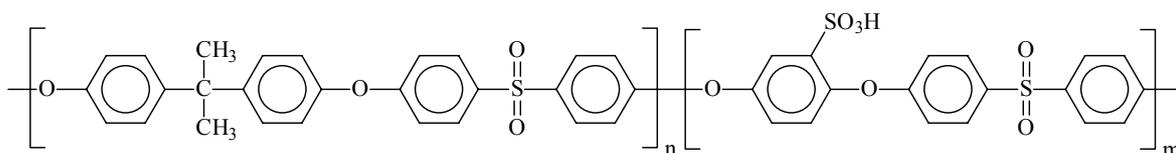


Abb.5.2.10: Blockcopolymer $[A3]_m[B1]_n$

Die Ausbeuten (nach Fällung) sowie die GPC-Daten dieser Produkte sind der Tabelle 5.2.6 zu entnehmen.

Tab. 5.2.6: Ausbeuten, Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilung (GPC) von Blockcopolymeren $[A3]_m[B1]_n$ sowie dem entsprechenden statistischen Copolymer

PSU	Ausbeute (%)	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	M_w/M_n
MBC $[A3]_{10} [B1]_{10}$	>95	47.950	18.200	2,63
MBC $[A3]_{20} [B1]_{20}$	>95	138.700	80.350	1,73
RC $[A3]_{10} [B1]_{10}$	>95	176.000	103.450	1,70

In den Blockcopolymeren $[A3]_m[B1]_n$ konnte die reaktive Verknüpfung zwischen A- und B-Blöcken mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden, Abbildung 5.2.11.

An der Verknüpfungsstelle von A- und B-Block ist die Diphenylsulfoneinheit einerseits mit der sulfonierten (Hydrochinonsulfonsäureeinheit) und andererseits mit der unsulfonierten Bisphenoleinheit (Bisphenol-A) verknüpft. Dadurch zeigen die beiden in Nachbarstellung zur Sulfongruppe befindlichen Kohlenstoffatome der Diphenylsulfoneinheit die unterschiedlichen Signale C_s (der Sulfonsäureeinheit zugewandtes C) und C_{ns} (der Sulfonsäureeinheit nicht zugewandtes C), was den Nachweis der reaktiven Verknüpfung ermöglicht.

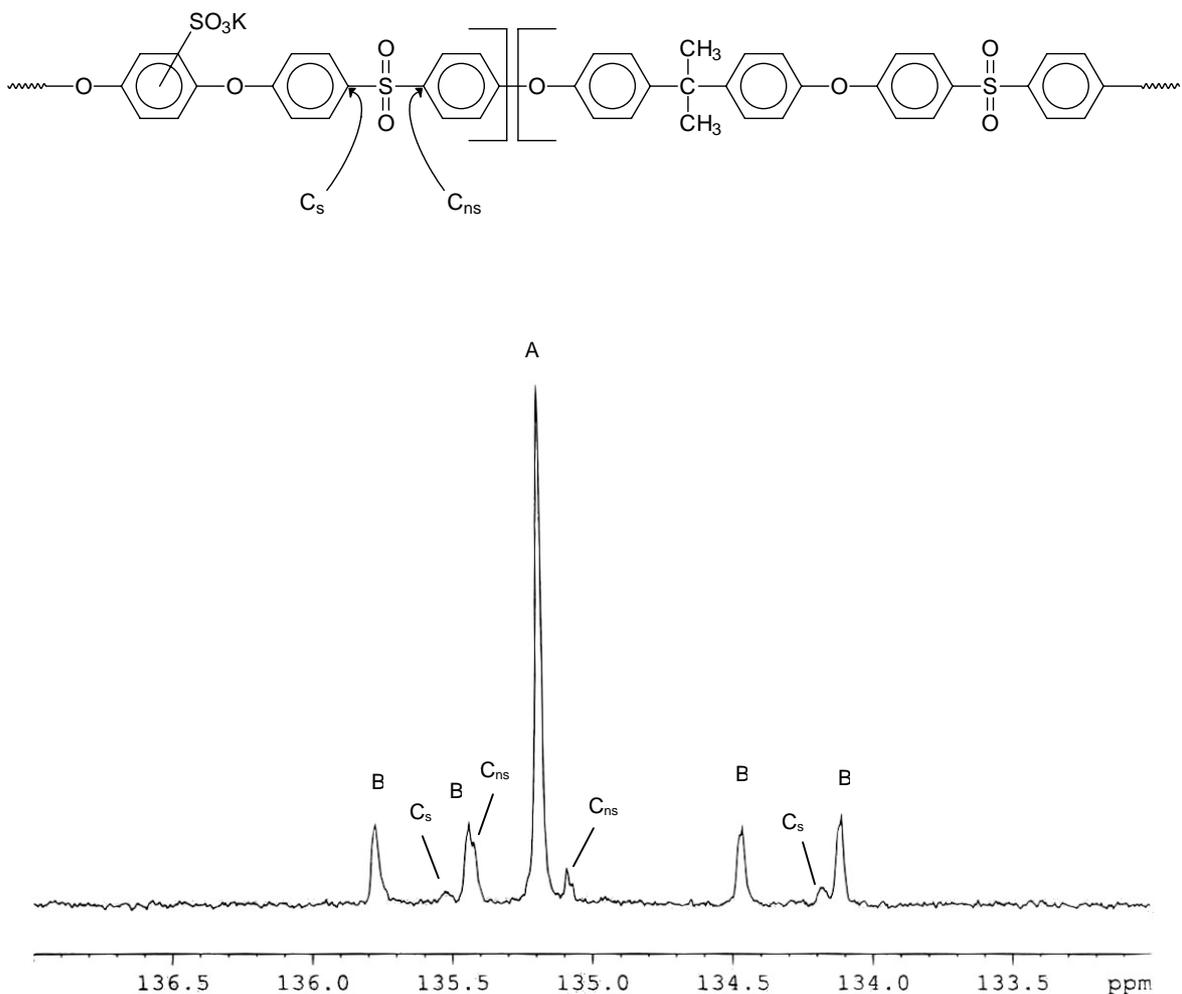
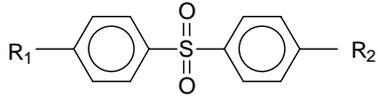


Abb. 5.2.11: ^{13}C -NMR-Spektrum des Blockcopolymeren MBC $[A3]_{20}[B1]_{20}$; mit Signalen des unsulfonierten Blockes (A), des sulfonierten Blockes (B) sowie mit den Signalen der C-Atome C_s und C_{ns}

Zum Vergleich wurde auch das statistische Copolymer mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie untersucht.

Als Reste R_1 und R_2 an der Biphenylsulfoneinheit



können im statistischen Copolymer Bisphenol-A- oder Hydrochinonsulfonsäurebausteine gebunden sein. Insgesamt ergeben sich 9 Kombinationsmöglichkeiten, da die Sulfonsäuregruppe des Hydrochinonsulfonsäurebausteines dem Sulfon zugewandt oder abgewandt sein kann. Abbildung 5.2.12 zeigt die 3 Kombinationsmöglichkeiten mit Bisphenol-A als Rest R_1 an der Biphenylsulfoneinheit.

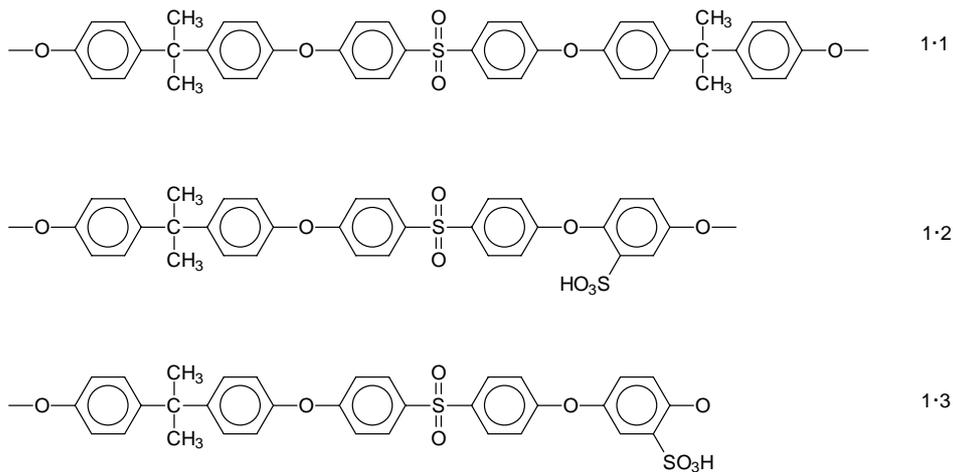


Abb. 5.2.12: Biphenylsulfoneinheit mit Bisphenol-A als Rest R_1 und variablem Rest R_2

Die insgesamt 9 möglichen Kombinationen sind im ^{13}C -NMR-Spektrum wiederzufinden, Abbildung 5.2.13.

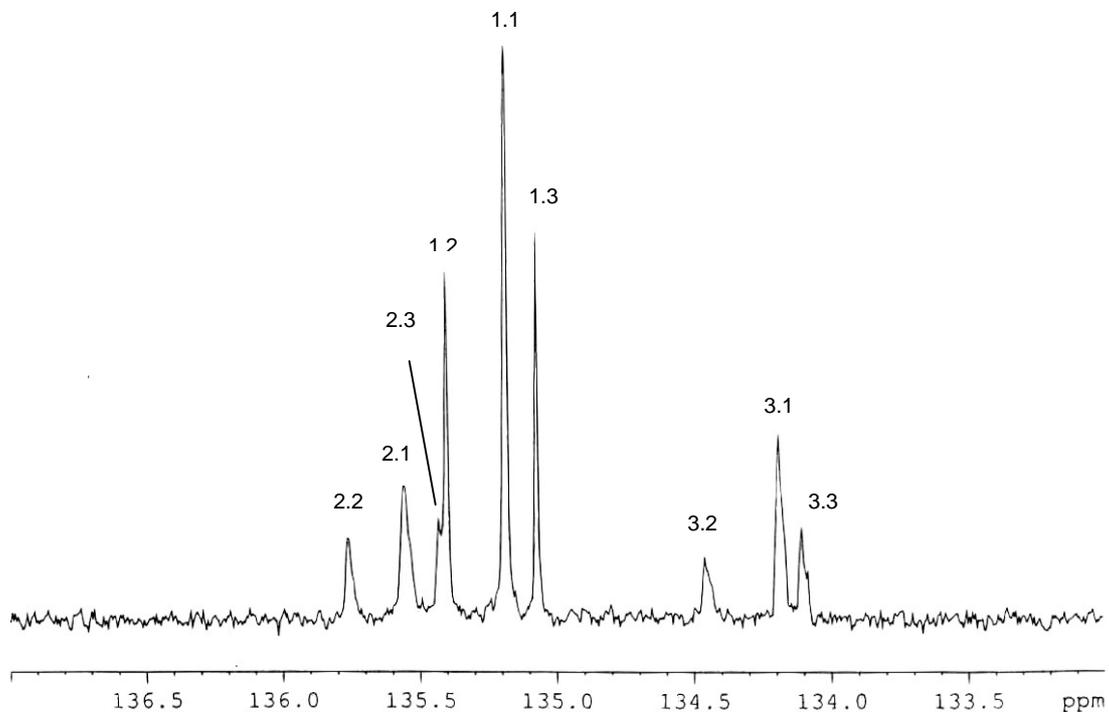


Abb. 5.2.13: ^{13}C -NMR-Spektrum des statistischen Copolymers $\text{RC} [\text{A3}]_{10} [\text{B1}]_{10}$;
Die Beschriftung der Signale gibt die jeweilige R_1 - R_2 Kombinationen an der Biphenylsulfoneinheit an.

1 = Bisphenol-A-Einheit,

2 = Hydrochinonsulfonsäureeinheit mit zur Sulfongruppe zuwandter Sulfonsäuregruppe,

3 = Hydrochinonsulfonsäureeinheit mit zur Sulfongruppe abgewandter Sulfonsäuregruppe

Chemische Stabilität

Die Copolymere sind bei Erhitzen in Wasser und 2%-iger HCl (135°C, 168 h, 3 bar) ebenfalls chemisch stabil, was aufgrund der chemischen Stabilität der Homopolymere zu erwarten war. Durch GPC-Untersuchungen an den Proben vor und nach der Behandlung konnte der Abbau des polymeren Rückgrates ausgeschlossen werden. M_w und M_n bleiben

entsprechend der Ergebnisse in Tabelle 5.2.7 vergleichbar.

Tab. 5.2.7: M_w , M_n sowie M_w/M_n der Multiblockcopolymeren MBC (A1)₁₀ (B1)₁₀ sowie MBC (A3)₁₀ (B1)₁₀ vor und nach Erhitzen in Wasser oder 2%-iger HCl (135°C, 3 bar, 168 h)

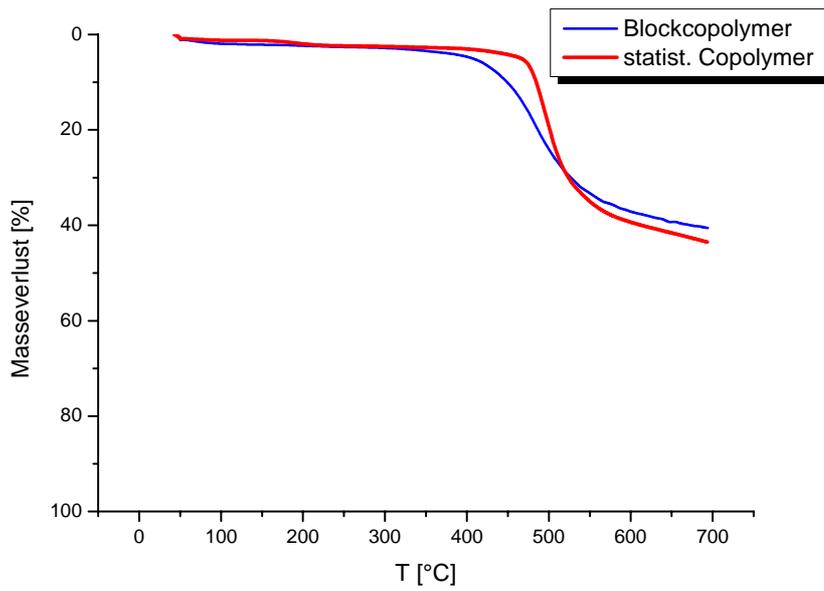
PSU	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	M_w/M_n (g/mol)
	a) vor Behandlung b) H ₂ O c) 2%-igeHCl	a) vor Behandlung b) H ₂ O c) 2%-igeHCl	a) vor Behandlung b) H ₂ O c) 2%-igeHCl
MBC (A1) ₁₀ (B1) ₁₀	a) 65.360	a) 18.150	a) 3,60
	b) 64.500	b) 17.600	b) 3,66
	c) 67.850	c) 19.900	c) 3,41
MBC (A3) ₁₀ (B1) ₁₀	a) 48.300	a) 18.600	a) 2,60
	b) 47.800	b) 19.600	b) 2,44
	c) 58.500	c) 22.900	c) 2,55

Eine Desulfonierung der Polymere konnte durch ¹H-NMR-Untersuchungen ausgeschlossen werden.

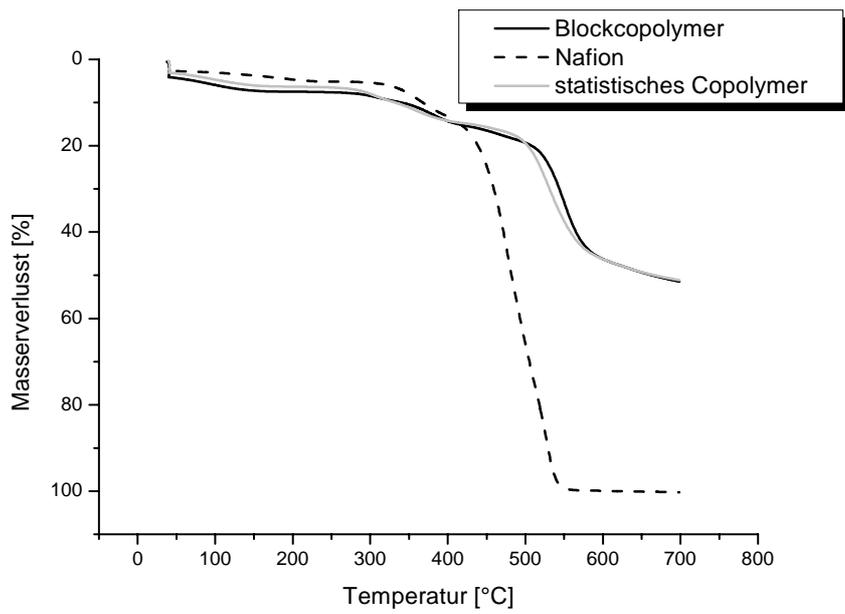
Thermische Stabilität

Zur Bestimmung der thermischen Stabilität wurden die TGA-Kurven des Blockcopolymeren MBC 10/10 mit den Blocksegmenten A1 und B1 und des zugehörigen statistischen Copolymeren RC 10/10 aufgenommen. Die Materialien lagen sowohl in Form der Kaliumsulfonate, als auch in freier Säureform vor.

Wie Abbildung 5.2.14 zeigt, findet der thermische Abbau aller Proben weit oberhalb der Betriebstemperatur der DMFC statt. Verglichen mit den Proben, die Kaliumsulfonatgruppen enthalten, setzt der Abbau bei Vorliegen freier Sulfonsäuregruppen (Säureform) bei niedrigeren Temperaturen ein. Analog zu den Befunden bei den Aramiden, ist eine erste Zersetzungsstufe bei 350°C zu erkennen, die auf die Abspaltung von SO_x zurückgeführt wird. Zum Vergleich ist die TGA-Kurve von Nafion[®]117 dargestellt.



a) Kaliumsulfonatgruppen



b) freie Sulfonsäuregruppen (Säureform)

Abb. 5.2.14: TGA-Kurven von MBC 10/10 mit den Blocksegmenten A1 und B1 und dem entsprechenden statistischen Copolymer RC 10/10, Vergleich mit Nafion[®] 117 (b)

5.2.3 Membrancharakterisierung

5.2.3.1 Ionenaustauschkapazitäten IEC und Quellverhalten

Die Zahl der protonenleitenden Sulfonsäuregruppen in den Polymeren kann theoretisch errechnet und praktisch durch Titration oder anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestimmt werden. Bei der Berechnung wird, ausgehend von der theoretischen Zusammensetzung des Polymers, der molare Anteil der Sulfonsäuregruppen an der Molmasse des Polymers ermittelt (Angabe in $\text{mmol } -\text{SO}_3\text{H} / 1\text{g Polymer}$).

Bestimmung der IEC durch Titration

Mit dem Ziel, die Säureform der Membranen zu erhalten (freie protonenleitende Sulfonsäuregruppen), werden diese in einem Überschuss an verdünnter Säure (2%-ige HCl) gekocht und anschließend mit destilliertem Wasser neutralgewaschen.

Bei anschließender Lagerung der Membranen in NaCl-Lösung, werden die Protonen der Sulfonsäuregruppen wieder nahezu vollständig gegen Natriumionen ausgetauscht. Die dabei freigesetzte Säure kann titriert und die Zahl der protonenleitenden Sulfonsäuregruppen dadurch indirekt bestimmt werden (Abschnitt 7.6).

Bei dieser Methode werden nur die Sulfonsäuregruppen erfasst, die tatsächlich einem Ionenaustausch zugänglich sind. Vorhandene, aber nicht austauschfähige Sulfonsäuregruppen bleiben unberücksichtigt. Die titrimetrisch bestimmten IEC-Werte sind aus diesem Grund in den meisten Fällen niedriger, als die errechneten oder die durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelten Werte, wie in Tabelle 5.2.8 nachfolgend gezeigt wird. Da unzugängliche Sulfonsäuregruppen in der Polymermembran bei der Anwendung in der DMFC nicht zur Protonenleitfähigkeit beitragen, besitzen die titrimetrisch bestimmten IEC-Werte die größte Praxisrelevanz. Um größere Fehler bei der Titration zu vermeiden, sollten die verwendeten Membranstücke vor allem bei relativ niedrigen Sulfonsäuregruppenkonzentrationen (bspw. MBC 20/5) entsprechend groß sein (Einwaagen $> 0,5\text{g}$).

Bestimmung der IEC-Werte aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Neben der titrimetrischen Bestimmung können die IEC-Werte auch anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Copolymere ermittelt werden. Als Grundlage hierfür dient das Integralverhältnis von typischen A-Block-Protonen zum signifikanten B-Block-Proton e, welches ortho-ständig zur Sulfonsäuregruppe gebunden ist, Abbildung 5.2.15.

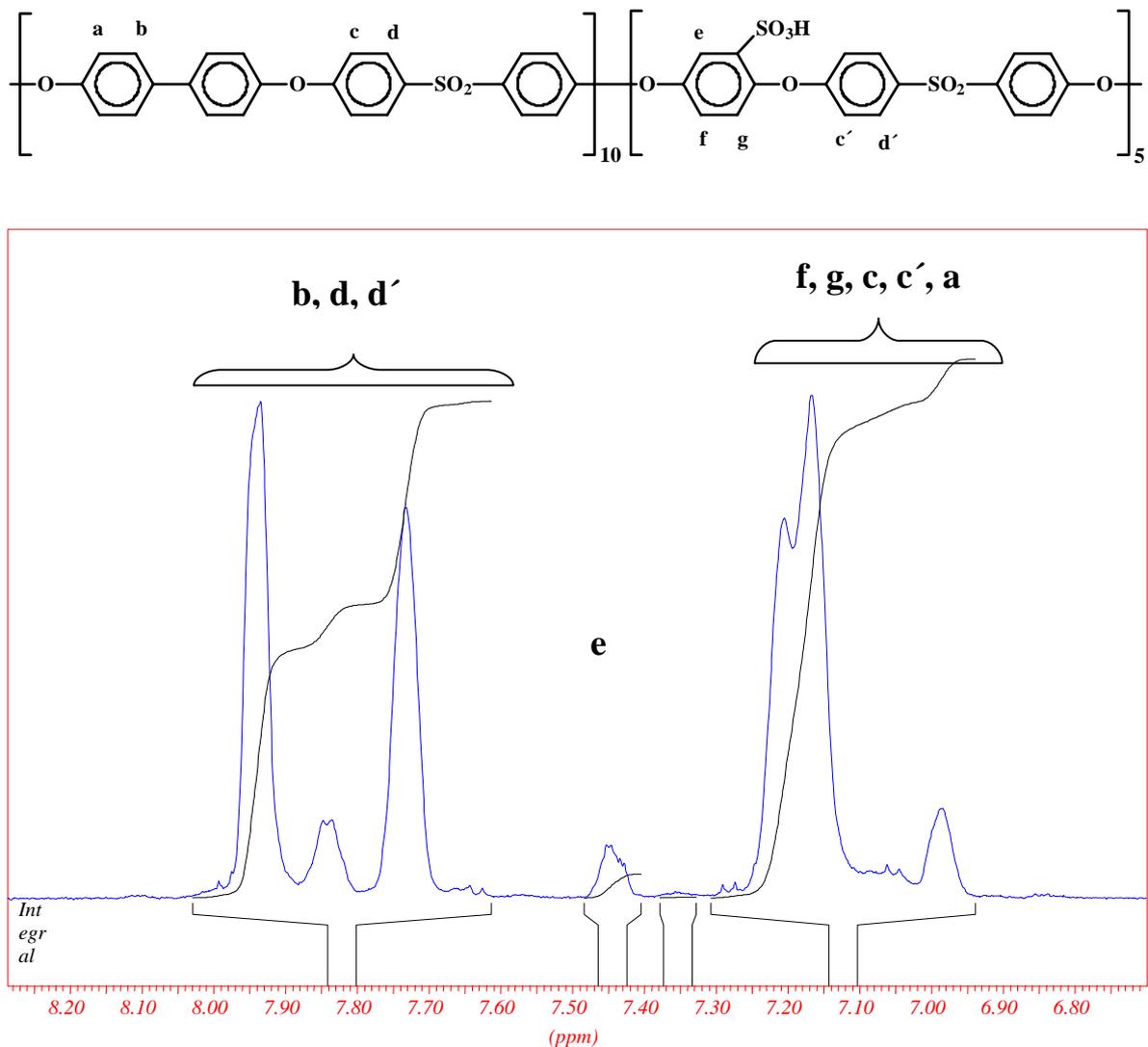


Abb. 5.2.15: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von MBC 10/5 mit entsprechender Zuordnung der Signale

Typische A-Block Protonen sind die 4 Protonen des Biphenylbausteines, welche meta-ständig zur Etherbindung gebunden sind und das Duplettintegral b bei 7,68 – 7,8 ppm liefern. Dieses kann zum Multipllettintegral e des B-Blockes ins Verhältnis gesetzt werden. Allerdings ist die Festlegung der Integralgrenzen für das Singulett b nur ungenau möglich

(Übergang zu den Peaks d, d' ohne Erreichen der Basislinie), so dass auch die Integrale d und d' in die Bestimmung einbezogen werden müssen. Mit $L(B) = I(e) = 1$ errechnet sich das Integral $L(A)$ somit nach der Gleichung $L(A) = I(b, d, d') - 4 : 8$, wobei sich der Subtrahend 4 ergibt, weil das Signal d' nicht zum unsulfonierten A-Block gehört. Aus dem Verhältnis $L(A) / L(B)$ können schließlich die IEC-Werte berechnet werden.

Die nachfolgende Tabelle zeigt für sämtliche Multiblockcopolymeren (MBC) mit den Blocksegmenten A1 und B1 sowie die entsprechenden statistischen Copolymeren eine Gegenüberstellung der theoretisch berechneten sowie der titrierten und der durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmten IEC-Werte.

Tab. 5.2.8: Theoretische und durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie sowie durch Titration ermittelte Ionenaustauschkapazitäten von Homopolymer PSU-B1 und verschiedenen Copolymeren sowie deren Wasseraufnahme einschließlich Homopolymer PSU-A1

PSU	IEC berechnet (mmol/g)	IEC NMR (mmol/g)	IEC titriert (mmol/g)	Wasseraufnahme (%)
PSU-A1	-	-	-	1,4
PSU-B1	2,48	-	-	wasserlöslich
MBC 5/5	1,24	0,99	0,83	23,1
MBC 10/10	1,24	1,12	0,84	28,3
MBC 20/20	1,24	1,19	0,90	34,8
MBC 10/5	0,83	0,86	0,67	21,7
MBC 15/5	0,62	0,59	0,46	12,6
MBC 20/5	0,50	0,59	0,35	9,5
RC 10/10	1,24	1,14	1,15	33,2
RC 10/5	0,83	0,81	0,85	16,9
RC 15/5	0,62	0,61	0,45	11,8
RC 20/5	0,50	0,48	0,08	8,4
Nafion [®] 117	0,91	-	0,77	28,9

Deutlich zu erkennen ist die relativ gute Übereinstimmung der praktisch durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelten IEC-Werte der Copolymere mit den theoretisch berechneten Austauschkapazitäten, was bei den hergestellten Copolyaramiden nicht der Fall war. Es konnten damit Polyether-Blockcopolymere entsprechend den theoretischen Erwartungen erhalten und der erfolgreiche Verlauf der Blockcopolymerisation bestätigt werden. In den Multiblockcopolymeren sind die sulfonierten B-Blocksegmente mit den A-Blöcken in jedem Fall reaktiv verknüpft, da nicht umgesetzte B-Segmente bei der Isolierung der Polymere im Fällungsmittel Ethanol oder Wasser gelöst bleiben und dadurch nicht zur Ionenaustauschkapazität beitragen. Die titrierten IEC-Werte sind aus den bereits o.g. Gründen in den meisten Fällen niedriger, als die durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelten Werte.

Der Vergleich der IEC-Werte mit dem theoretischen Wert für Nafion[®]117 von 0,91 mmol/g zeigt, dass die Multiblockcopolymere 5/5, 10/10 und 20/20 sowie die statistischen Copolymere 10/10 und 10/5 über eine ausreichende Zahl protonenleitender Gruppen verfügen sollten. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass die gute Protonenleitfähigkeit von Nafion[®] nicht allein durch die höhere Säurekonstante (infolge der C-F-Bindungen) und die Höhe des IEC-Wertes, sondern auch wesentlich durch die Phasenseparation zwischen der hydrophoben perfluorierten Matrix und den hydrophilen protonenleitenden Clustern, welche die Sulfonsäuregruppen bilden, bestimmt wird.

Am Beispiel der Polyamide konnte gezeigt werden, dass auch Blockcopolymerstrukturen, verbunden mit einer phasenseparierten Morphologie, zur Verbesserung der Protonenleitfähigkeit beitragen können.

Wasseraufnahme

Die gravimetrisch bestimmten Wasseraufnahmekapazitäten (Abschnitt 7.6) der verschiedenen Copolymere sowie des unsulfonierten Homopolymers PSU-A1 sind mit den IEC-Werten in Tabelle 5.2.8 bereits angegeben worden. Die aufgenommene Wassermenge steigt erwartungsgemäß mit der Zahl an hydrophilen Sulfonsäuregruppen und dementsprechend mit größer werdenden IEC-Werten. Das sulfonierete Homopolymer PSU-B1 ist wasserlöslich. In Abbildung 5.2.16 ist die Wasseraufnahme von Membranen aus Multiblockcopolymeren (MBC) und Membranen aus statistischen Copolymeren (RC) in Abhängigkeit von den jeweiligen IEC-Werten dargestellt. Die grafische Darstellung zeigt, dass es keine signifikanten Unterschiede im Quellverhalten von Blockcopolymeren und statistischen Copolymeren gibt. Bei vergleichbaren IEC-Werten ist die Wasseraufnahme nahezu identisch.

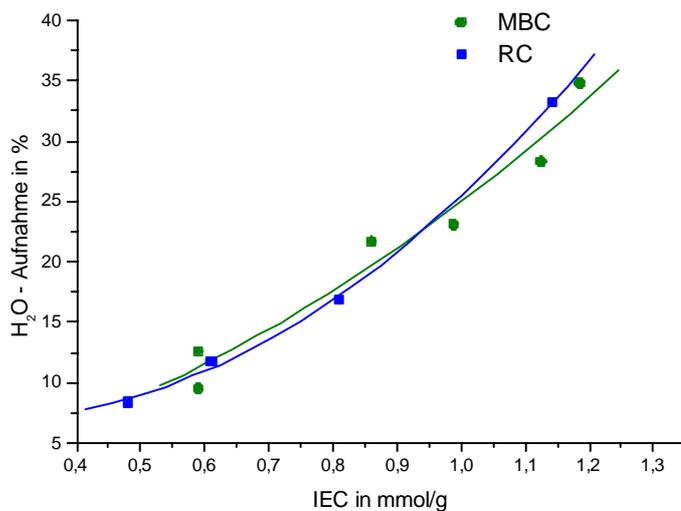


Abb. 5.2.16: Wasseraufnahmekapazität von Membranen aus Multiblockcopolymeren (MBC) mit den Blocksegmente A1 und B1 sowie von Membranen aus entsprechenden statistischen Copolymeren (RC) in Abhängigkeit von dem durch ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelten IEC-Wert

Neben der Abhängigkeit vom IEC-Wert, wird die Wasseraufnahme auch vom Gegenkation zur Sulfonsäuregruppe beeinflusst, wie der Abbildung 5.2.17 zu entnehmen ist. Vor Überführung der Membranen in die freie Säureform nehmen diese deutlich weniger Wasser auf. Für den Einsatz in der DMFC ist letztendlich das Quellverhalten bei Vorliegen der freien Säuregruppen relevant.

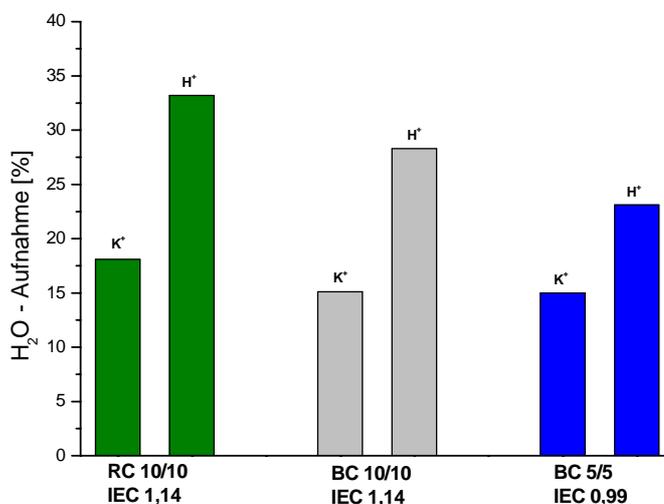


Abb. 5.2.17: Wasseraufnahme vor und nach Kationenaustausch durch Behandlung der Membranen mit 2%-iger HCl, 24 h

Zu starke und eine unregelmäßige Quellung von Membranen führt v.a. bei der Herstellung der Membran-Elektroden-Einheit (MEA) zu Problemen. Die mechanischen Beanspruchungen beim Aufwalzen der Elektroden auf die in Säureform vorliegende Membranen können bei fehlender Zug- und Reißfestigkeit zur Zerstörung des Polymerelektrolyten schon vor Einbau in die Brennstoffzelle führen.

Die Flächenvergrößerung nach Wasseraufnahme ist am Beispiel zweier Membranen aus RC 10/10 der Dicke von ca. 40 μm bestimmt worden. Eine der beiden Membranen wurde durch Gießen, die andere durch Ausstreichen mittels Rakel hergestellt. Unabhängig vom Herstellungsverfahren vergrößerte sich die Fläche beider Membranen nach Wasseraufnahme gleichmäßig um etwa 17 Prozent.

Im Falle der ausgestrichenen Membran war keine Abhängigkeit der Ausdehnung von der Ausstreichrichtung festzustellen. Eine Nafion[®]117-Membran der Dicke 200 μm zeigte unter vergleichbaren Untersuchungsbedingungen eine gleichmäßige Flächenvergrößerung von 15%.

5.2.3.2 Methanolpermeation

Aussagen zur Methanolrückhaltung der Polyethersulfonmembranen wurden analog zu den Aramiden durch Pervaporations- und Diffusionsuntersuchungen erhalten.

Die Diffusionskoeffizienten der Blockcopolymeren und statistischen Copolymeren in Abhängigkeit von den IEC-Werten sind in Abbildung 5.2.18 grafisch dargestellt. Bei IEC-Werten kleiner als 0,7 mmol/g sind die Membranen quasi undurchlässig für Methanol, bei Austauschkapazitäten über 0,7 mmol/g nimmt der Methanoldurchtritt mit steigenden IEC-Werten zu. Ein Unterschied zwischen statistischen Copolymeren und Blockcopolymeren hinsichtlich der Methanoldiffusion konnte nicht festgestellt werden. Bei vergleichbaren IEC-Werten zeigen die Polyethermembranen aber eine deutlich bessere Methanolbarriere als Nafion[®]117.

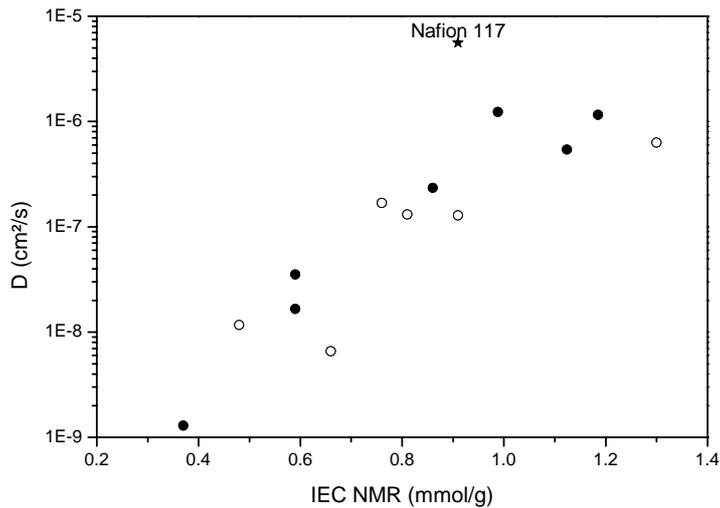


Abb. 5.2.18: Diffusionskoeffizienten für Methanol in Abhängigkeit von den IEC-Werten der Blockcopolymeren (●) und der statistischen Copolymeren (○) sowie Methanolpermeabilität von Nafion[®] 117

Pervaporation

Abbildung 5.2.19 zeigt die Ergebnisse der Pervaporationsuntersuchungen einiger Membranen im Vergleich mit Nafion[®] 117.

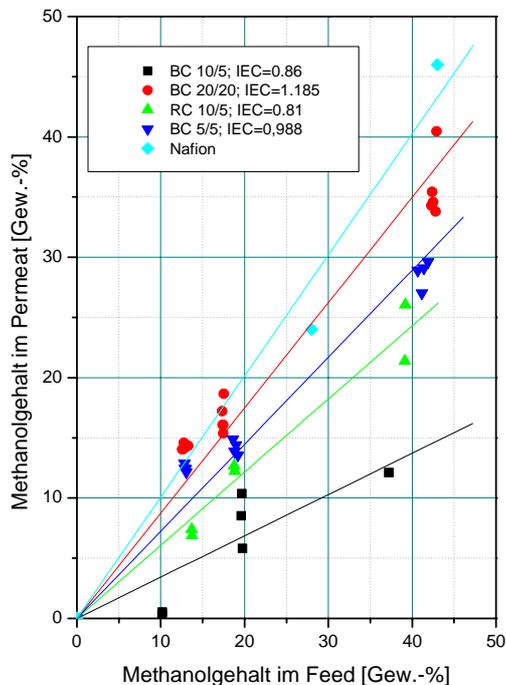


Abb. 5.2.19: Methanolrückhaltung von Membranen aus den Blockcopolymeren BC 20/20, BC 5/5 und BC 10/5 sowie einer Membran aus dem statistischen Copolymer RC 10/5 im Vergleich mit Nafion[®] 117, ermittelt durch Pervaporationsversuche; T = 50°C

Wie erwartet, ist die Methanolrückhaltung der Membran aus BC 10/5 mit dem niedrigsten IEC-Wert am besten. Bei etwa 40 Gew.-% Methanol im Feed enthält das Permeat noch

etwa 14 Gew.-% Methanol. Mit Zunahme der titrimetrisch bestimmten IEC-Werte steigt die Methanolpermeabilität der Polymermembranen. Nafion[®]117 zeigte keine Methanolrückhaltung in den Pervaporationsversuchen, Feed und Permeat haben eine nahezu identische Zusammensetzung.

5.2.3.3 X-ray-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Wesentlichen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften von Polymerelektrolytmembranen hat u.a. die Zahl protonenleitender Sulfonsäuregruppen an der Membranoberfläche. Bei einer entsprechend geringen Oberflächenkonzentration an protonenleitenden Gruppen, beispielsweise infolge von Migrationsprozessen der Sulfonsäuregruppen in das Phasenvolumen, ist eine verminderte elektrische Leistung zu erwarten (Spannungsverluste treten bspw. durch eine vergleichsweise hohe Durchtrittsüberspannung U_D auf).

Durch XPS-Messungen kann die tatsächliche Zusammensetzung einer Membranoberfläche mit einer Informationstiefe bis 8 nm spektroskopisch ermittelt werden. Die Messung erfolgt an trocknen Membranen, was nicht den realen Bedingungen in der DMFC entspricht und bei der Bewertung der Ergebnisse berücksichtigt werden muss.

Die Ergebnisse der XPS-Messungen an den verschiedenen Membranen sind in Abbildung 5.2.20 den theoretischen Erwartungswerten gegenübergestellt.

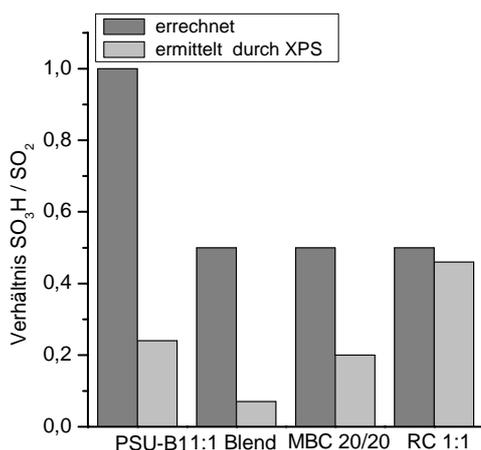


Abb. 5.2.20: Spektroskopisch mittels XPS ermitteltes Molverhältnis von Sulfonsäuregruppen zu Sulfongruppen an der Oberfläche verschiedener Membranen (Informationstiefe bis 8 nm) in Gegenüberstellung zum entsprechend der theoretischen Zusammensetzung errechneten Molverhältnis

Wie die XPS-Ergebnisse zeigen, entspricht die durch XPS ermittelte Oberflächenkonzentration an Sulfonsäuregruppen lediglich im Falle des statistischen Copolymers (RC 1:1) annähernd der Konzentration, die auf Grundlage der theoretischen Zusammensetzung des Polymers errechnet worden ist. Für die Membran aus dem sulfonierten Homopolymer PSU-B1, die Blendmembran aus PSU-A1 und PSU-B1 (1:1) sowie die Membran des Blockcopolymeres MBC 20/20 wurden gegenüber der theoretischen Erwartung deutlich geringere Sulfonsäuregruppenkonzentrationen an der Membranoberfläche festgestellt, was auf entsprechende Migrationsprozesse hinweist (z.B. Orientierung der Sulfonsäuregruppen bzw. Einstülpung der sulfonierten B-Blocksegmente in das Phasenvolumen). Bei der Diskussion der Ergebnisse muss wie o.g. allerdings berücksichtigt werden, dass die XPS-Messungen an trockenen Membranen durchgeführt werden. Unter DMFC-Bedingungen sind die Membranen infolge Wasseraufnahme gequollen, wodurch mit einem anderen Verhältnis von Sulfonsäuregruppen zu Sulfongruppen an der Membranoberfläche zu rechnen ist.

5.2.3.4 Morphologische Untersuchungen

WAXS und SAXS

Von den Homopolymeren PSU-A1, PSU-B1, einem 1:1 Blend aus PSU-A1 und PSU-B1 sowie vom Blockcopolymer MBC 20/20 mit den Blocksegmenten aus PSU-A1 und PSU-B1 sowie vom zu MBC 20/20 konstitutionsidentischen statistischen Copolymer (RC 1:1) wurden WAXS-Kurven aufgenommen, Abbildung 5.2.21.

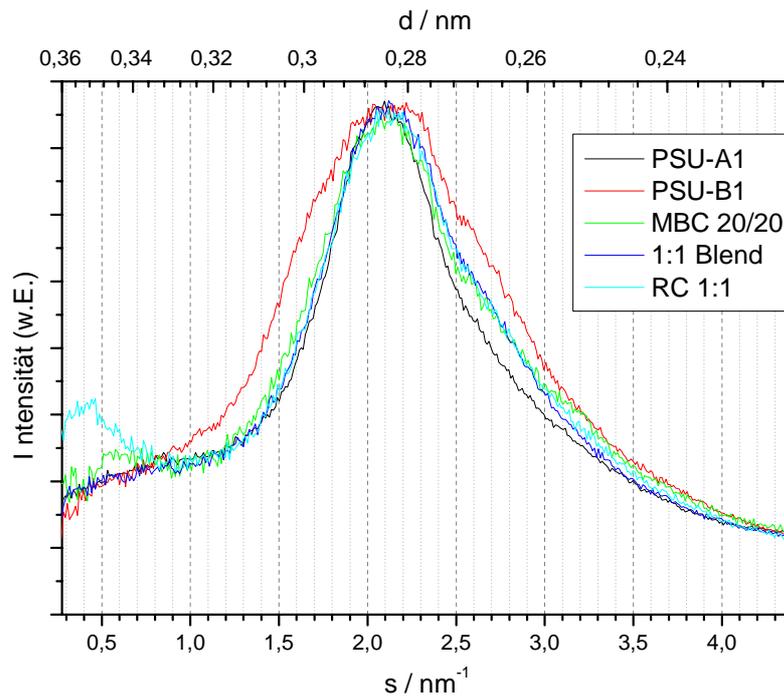


Abb. 5.2.21: WAXS-Kurven des unsulfonierten Homopolymers PSU-A1, des sulfonierten Homopolymers PSU-B1, des Blockcopolymers MBC 20/20, einer Blendmembran aus PSU-A1 und PSU-B1 (1:1) sowie einer Membran des statistischen Copolymers RC 1:1

Mit Ausnahme des sulfonierten Homopolymers PSU-B1, zeigen die untersuchten Proben nahezu identische, wenig strukturierte Streukurven. Kristalline Anteile waren nicht festzustellen. Eine Phasenseparation kann aus den Ergebnissen der WAXS nicht abgeleitet werden.

Vom sulfonierten Homopolymer PSU-B1, dem Blockpolymer MBC 20/20 sowie vom 1:1 Blend aus PSU-B1 und PSU-A1 wurden ferner Kleinwinkelstreukskurven aufgenommen, Abbildung 5.2.22.

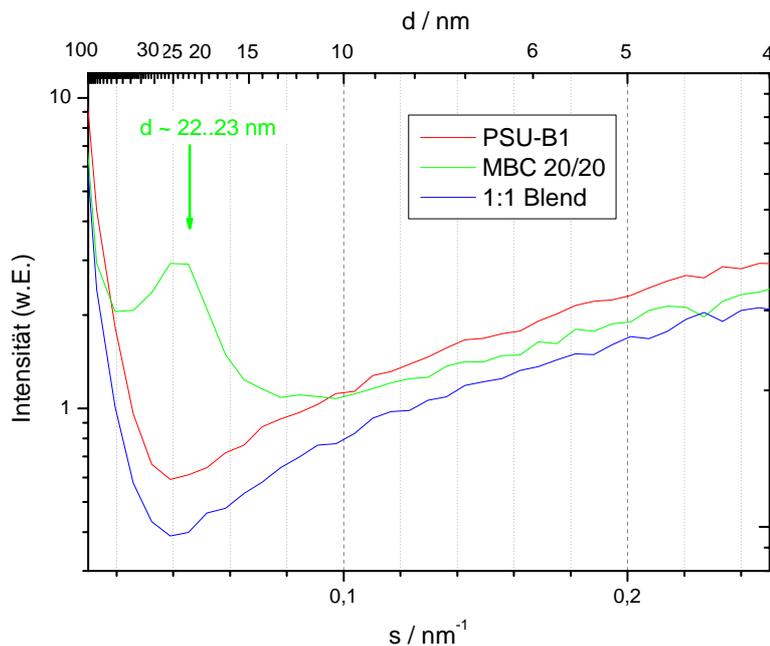


Abb. 5.2.22: SAXS-Kurven von Membranen des sulfonierten Homopolymers PSU-B1, des Blockcopolymeres MBC 20/20 sowie eines 1:1-Blends aus PSU-A1 und PSU-B1

Das symmetrische Blockcopolymer BC 20/20 zeigt einen Kleinwinkelreflex bei $d \cong 22,5 \text{ nm}$, was der lamellaren Struktur der Blöcke im Blockcopolymer entspricht und allgemein typisch für Blockcopolymer ist. Eine geordnete Phasenmorphologie ist aber nicht ableitbar. Bei entsprechender Unverträglichkeit der Homopolymere PSU-A1 und PSU-B1 und einer engen Molekulargewichtsverteilung der Polymere kann eine Phasenseparation zumindest bei der Blendmembran erwartet werden. Aber auch die Blendmembran zeigte keine entsprechende Separation. Dieser Befund wird einerseits auf die relativ hohe Polydispersität der Homopolymere PSU-A1 (PD 3,93) und PSU-B1 (PD 3,58) zurückgeführt. Andererseits kann auch zu gute „Verträglichkeit“ der Polymere bzw. der Blocksegmente A und B im Blockcopolymer die Ursache sein.

SAXS-Untersuchungen wurden ferner am Blockcopolymer $[A3]_m[B1]_n$ sowie an dem dazu konstitutionsidentischen statistischen Copolymer durchgeführt (Abbildung 5.2.10). Durch die sp^3 -Hybridisierung des methylysubstituierten Kohlenstoffs im Bisphenolbaustein des A-Blockes wurde eine höhere Unverträglichkeit der Blöcke A und B und damit eine Begünstigung der Phasenseparation erwartet.

Aber auch bei diesem Blockcopolymer zeigte das Spektrum lediglich den für Blockcopolymeren typischen Kleinwinkelreflex, eine Phasenseparation konnte nicht festgestellt werden.

5.2.3.5 Leitfähigkeitsmessungen

Temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen wurden durch die GKSS in Geesthacht an Membranen aus MBC 20/20, MBC 10/10 mit den Blocksegmenten PSU-A1 und PSU-B1 sowie an der Membran des konstitutionsidentischen statistischen Copolymers RC 1/1 und Nafion[®]117 durchgeführt. Die Messungen erfolgten bei 100% relativer Luftfeuchtigkeit, ohne die Membranen zuvor zu konditionieren. Die IEC-Werte der untersuchten Polyethermembranen waren annähernd vergleichbar, Tabelle 5.2.8.

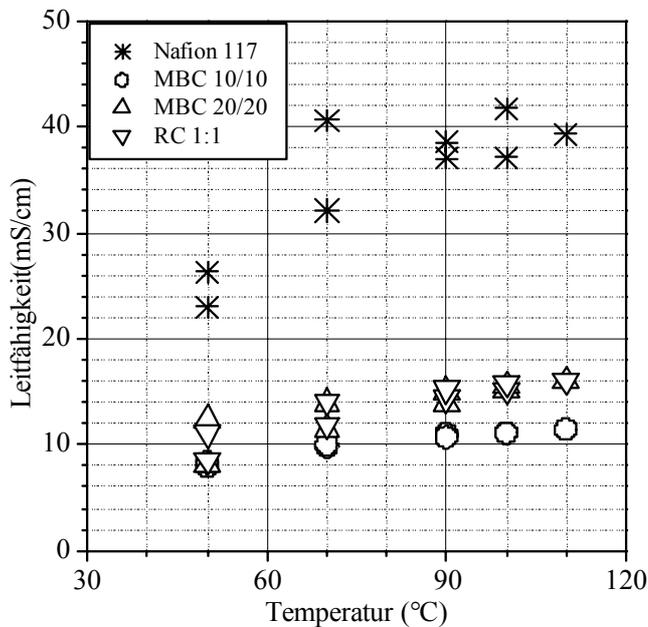


Abb. 5.2.23: Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur der Polyethermembranen MBC 10/10, MBC 20/20 sowie RC 1:1 im Vergleich mit Nafion[®]117 bei 100% r.F.

Die in Abhängigkeit von der Temperatur gemessenen Leitfähigkeiten sind in Abbildung 5.2.23 dargestellt. Erwartungsgemäß steigen die Leitfähigkeiten bei allen Proben mit Anstieg der Temperatur. Dabei erreichen die getesteten Polyethermembranen nahezu vergleichbare Werte, unabhängig davon, ob es sich um ein Blockcopolymer oder ein statistisches Copolymer handelt. Die Werte entsprechen knapp 50% der Leitfähigkeit von Nafion[®]117.

Im Gegensatz zu den mit Aramiden erhaltenen Ergebnissen, wo das Blockcopolymer eine deutlich höhere Leitfähigkeit erreichte, als das analoge statistische Copolymer, ist bei Leitfähigkeitsmessungen an Polyethermembranen ein Einfluss der Copolymerstruktur (Blockstruktur oder statistische Verteilung) auf die elektrischen Eigenschaften nicht festzustellen. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die Erhöhung der Protonenleitfähigkeit nicht allein durch die Blockstruktur bewirkt wird, sondern an eine phasenseparierte Morphologie gebunden ist, die letztendlich eine entsprechende Verbesserung der elektrischen Eigenschaften ermöglicht.

5.2.3.6 Ergebnisse der Brennstoffzellentests

Von den Polyethermembranen RC 10/10, MBC 5/5, MBC 10/10 und MBC 20/20 der Dicke 50 – 70 μm (Blocksegmente A1 und B1) konnten im DMFC-Teststand beim DLR Polarisationskurven aufgenommen werden. Die Ionenaustauschkapazitäten sowie das Quellverhalten dieser Membranen wurden in Tabelle 5.2.8 bereits zusammengestellt. Die Membranen waren beim Aufpressen der Elektroden ausreichend mechanisch stabil.

Wie die Abbildung 5.2.24 zeigt, sind die Polarisationskurven der getesteten Polyethersulfone mit Ausnahme der Membran MBC 20/20 in etwa vergleichbar und liegen im Bereich der Strom-Spannungskennlinie von Nafion[®] 117.

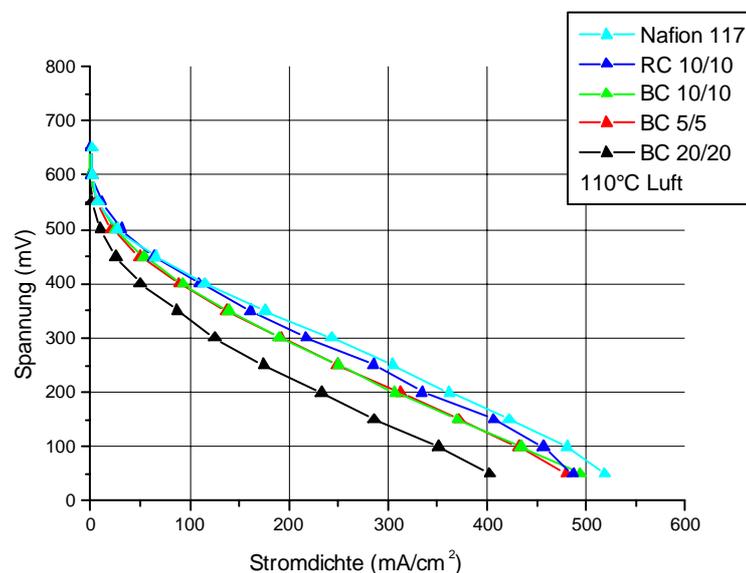


Abb. 5.2.24: Polarisationskurven der Polyethersulfonmembranen MBC 5/5, MBC 10/10, MBC 20/20, RC 10/10 (Dicke 50 – 70 μm) sowie von Nafion[®] 117 (Dicke 175 μm) aufgenommen im DMFC-Teststand des DLR bei 110°C (1,5 mol/l MeOH; 2,5 bar Luft, 100% rel. Luftfeuchte, Katalysatorbelegung: Anode 1,0mg Pt/Ru/cm², Kathode 0,4 mgPt/ cm²)

Hinsichtlich der erzielten elektrischen Leistung sind keine signifikanten Unterschiede zwischen den Blockcopolymermembranen und der Membran des statistischen Copolymers RC 10/10 festzustellen. Dieser Befund korreliert mit den Resultaten der Leitfähigkeitsmessungen und wird in erster Linie auf die fehlende Phasenseparation in den untersuchten Blockcopolymeren (s. Röntgenuntersuchungen) und weniger auf das Vorliegen von partiell blockähnlichen Strukturen in den statistischen Copolymeren zurückgeführt.

Bei den temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessungen zeigten die Polyethersulfonmembranen im Vergleich zu Nafion[®]117 deutlich geringere Leitfähigkeiten (Abbildung 5.2.23). Trotzdem erreichen sie im DLR-Teststand ähnlich gute Zelleistungen, wie sie mit Nafion[®] 117 als Elektrolyt erzielt werden. Dieses Ergebnis wird auf die im Vergleich zu Nafion[®]117 deutlich bessere Methanolbarriere der Polyethermembranen zurückgeführt. Entsprechend sollte die reduzierte Zelleistung von MBC 20/20 durch die vergleichsweise schlechte Methanolbarriere dieser Membran verursacht sein. Bei den Brennstoffzellentests wurde bei MBC 20/20 ein Methanoldurchtritt vergleichbar Nafion[®]117 festgestellt. Hinweise auf die schlechte Methanolrückhaltung dieser Membran ergaben bereits die Voruntersuchungen (Abbildung 5.2.19).

Alle anderen Membranen haben eine deutlich besseres Rückhaltevermögen gegenüber Methanol als Nafion[®]117. Allgemein war die Permeation von Methanol während der Brennstoffzellentests niedriger, als es die zuvor ermittelten Diffusionskoeffizienten erwarten ließen.

Temperaturabhängigkeit

Von den Membranen aus dem Blockcopolymer MBC 10/10, dem dazugehörigen statistischen Copolymer RC 10/10 sowie von Nafion[®]117 wurden ferner temperaturabhängige Stromdichte-Spannungskurven aufgenommen. Auch hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit verhalten sich die Polyethermembranen nahezu analog zu Nafion[®]117, unabhängig, ob es sich um ein Blockcopolymer oder ein vergleichbares statistisches Copolymer handelt, wie die grafischen Darstellungen zeigen, Abbildung 5.2.25a, b.

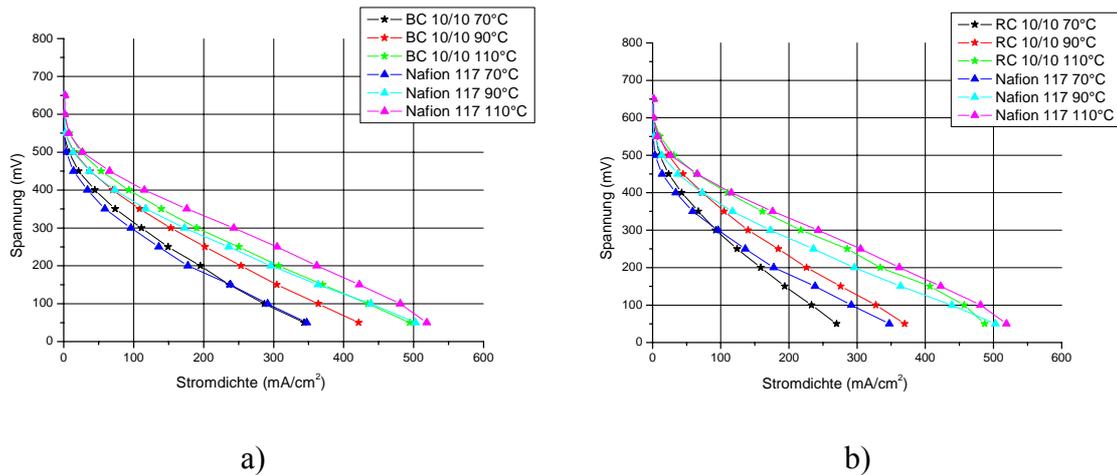


Abb. 5.2.25: Strom-Spannungskennlinien von Polyethersulfonmembranen in Abhängigkeit von der Temperatur jeweils im Vergleich mit Nafion[®]117

a) Membran aus Blockcopolymer MBC 10/10;
b) Membran des statistischen Copolymers RC 10/10

5.2.4 Zusammenfassung Polyethersulfone

Ableitend aus den Ergebnissen der Modelluntersuchungen konnten chemisch stabile Polyethersulfone aus aromatischen Monomerbausteinen bei gleichzeitiger Favorisierung der Sulfonsäuregruppen als protonenleitende Gruppen hergestellt werden.

Mit der „Silylmethode“ in Lösung wurden Produkte entsprechend der theoretisch erwarteten Zusammensetzung erhalten. Der Sulfonierungsgrad und Eigenschaften wie Ionenaustauschkapazität, Quellvermögen und Methanolrückhaltung konnten über das Verhältnis der Blocklängen gezielt variiert werden.

Aufgrund von Reaktivitätsunterschieden der eingesetzten Monomere waren im untersuchten statistischen Copolymer blockähnliche Strukturen zu finden. Eine phasenseparierte Morphologie, wie sie bei den Polyaramiden vorlag, konnte nicht nachgewiesen bzw. erreicht werden. Das spiegelt den Einfluss der morphologischen Eigenschaften der Polymere (Polyethersulfone sind amorph, Polyaramide sind teilkristallin) auf die Neigung zur Phasenseparation wider.

Die Blockcopolymeren waren bzgl. der getesteten Eigenschaften (Wasseraufnahme, Methanoldurchtritt, elektrische Parameter) mit den entsprechenden statistischen Copolymeren vergleichbar.

Damit wird durch die Blockstruktur allein keine Verbesserung der elektrischen Leistung im Vergleich mit statistischen Copolymeren erreicht. Das zeigten sowohl die

Leitfähigkeitsmessungen und als auch die Ergebnisse des DLR. Ausgewählte Polyethersulfonmembranen erreichen im DLR-Teststand Strom-Spannungskurven, die im Bereich der Kennlinie von Nafion[®] 117 liegen. Dieses Resultat wird maßgeblich von der gegenüber Nafion[®] 117 besseren Methanolrückhaltung der synthetisierten Polyethersulfonmembranen mitbestimmt.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen der Arbeit wurden neue Polymerelektrolytmembranen aus $[(A)_n (B)_m]_x$ -Multiblockcopolymeren hergestellt, die hinsichtlich ihrer Eignung als Membranmaterial für die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC) charakterisiert worden sind. Als Polymerklassen sind aromatische Polyamide sowie aromatische Polyethersulfone favorisiert worden.

An niedermolekularen Verbindungen sowie an Umsetzungsprodukten dieser Verbindungen, die einen Ausschnitt aus einer Polymerkette repräsentieren, wurden zunächst Untersuchungen zur chemischen Stabilität unter den Einsatzbedingungen der DMFC durchgeführt.

Ableitend aus den Ergebnissen der Modelluntersuchungen konnten chemisch stabile Polyethersulfone aus aromatischen Monomerbausteinen bei gleichzeitiger Favorisierung der Sulfonsäuregruppen als protonenleitende Gruppen hergestellt werden.

Arylcarbonsäureamide und Polyamide erwiesen sich als nicht chemisch stabil, lieferten als weitere Polymerklasse neben den Polyethersulfonen aber ein geeignetes Untersuchungsmodell.

Die Blockcopolymerisation ist in zwei Reaktionsschritten durchgeführt worden. In einem ersten Schritt wurden ausgewählte Monomereinheiten zu unsulfonylierten und sulfonylierten Oligomeren $(A)_n$ und $(B)_m$ mit definierten variablen Blocklängen n , m und entgegengesetzter Termination umgesetzt. Im zweiten Schritt wurden die Oligomere $(A)_n$ und $(B)_m$ über die entgegengesetzt terminierten reaktiven Endgruppen zu Blockcopolymeren $[(A)_n (B)_m]_x$ verknüpft.

Die Blockcopolymerisation war für beide Polymerklassen nach der „Silylmethode“ erfolgreich möglich, was sich darin zeigte, dass Produkte entsprechend der theoretisch erwarteten Zusammensetzung erhalten werden konnten. Der Sulfonylierungsgrad war über Länge und Anteil des B-Blockes gut einstellbar. Zur Reaktionskontrolle dienten neben GPC-Untersuchungen insbesondere NMR-Spektroskopie und Titration, mit denen eine spektroskopische bzw. die experimentelle Bestimmung der Ionenaustauschkapazitäten (IEC) möglich war.

Die Eigenschaften der Polymermembranen, bspw. Ionenaustauschkapazität, Quellvermögen und Methanolrückhaltung konnten über das Verhältnis der Blocklängen und die chemische Struktur der einzelnen Blöcke gezielt variiert werden.

Sowohl Copolymermembranen auf der Basis von Polyaramiden als auch auf der Basis der synthetisierten aromatischen Polyethersulfone zeigten in den Vorversuchen (Diffusions- und Pervaporationsexperimente) und im Brennstoffzellen-Teststand des DLR eine im Vergleich zu Nafion® 117 deutlich verringerte Methanolpermeation.

Im Falle der Polyamide konnten Ionenaustauschmembranen aus Multiblockcopolymeren mit phasenseparierter Morphologie synthetisiert werden. Diese wurden hinsichtlich ihrer Eigenschaften mit Membranen aus konstitutionsidentischen statistischen Copolymeren verglichen.

Die Membranen aus Blockcopolymeren mit phasenseparierter Morphologie erreichten sowohl bei den Leitfähigkeitsmessungen als auch im Brennstoffzellentest höhere Protonenleitfähigkeiten als Membranen, die aus entsprechenden statistischen Copolymeren mit vergleichbarem IEC-Wert aufgebaut waren. Der höhere elektrische Wirkungsgrad wird auf die phasenseparierte Morphologie zurückgeführt, die ein „Verschalten“ der B-Blöcke offensichtlich ermöglicht, vergleichbar mit Clusterstrukturen.

Am Beispiel der hergestellten Polyethersulfone, bei denen eine phasenseparierte Morphologie nicht nachgewiesen bzw. erreicht werden konnte, zeigte sich, dass die vorhandene räumliche Konzentration der Sulfonsäuregruppen in den sog. B-Blöcken nicht ausreicht, um die anwendungsrelevanten Eigenschaften gegenüber den entsprechenden statistischen Copolymermembranen positiv zu beeinflussen. Durch die Blockstruktur allein wurde keine Verbesserung der elektrischen Leistung im Vergleich mit statistischen Copolymeren erreicht. Das zeigten die Leitfähigkeitsmessungen und die Ergebnisse des DLR.

Ausgewählte Polyethersulfonmembranen erreichen im DLR-Teststand Strom-Spannungskurven, die im Bereich der Kennlinie von Nafion® 117 liegen. Dieses Resultat wird maßgeblich von der gegenüber Nafion® 117 besseren Methanolrückhaltung der Polyethersulfonmembranen mitbestimmt.

Aus den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit kann geschlussfolgert werden, dass Polymerelektrolyte auf der Basis von phasenseparierten Blockcopolymeren besser geeignet sind, als solche, die aus konstitutionsidentischen statistischen Copolymeren bestehen. Das gilt insbesondere bei Anwendungen in Brennstoffzellen, die in ihrer Leistung an einen Wasserhaushalt gebunden sind. Die gegenläufigen Anforderungen an Polymerelektrolytmembranen, möglichst hohe Sulfonsäuregruppendichte *einerseits* und

möglichst geringe Quellung *andererseits* (ansonsten Verlust der mechanischen Stabilität, Verringerung der Leitfähigkeit infolge zu großer Abstände zwischen den leitfähigen Gruppen), werden durch Membranen aus phasenseparierten Blockcopolymeren offensichtlich besser erfüllt, als durch Membranen, die aus entsprechenden statistischen Copolymeren bestehen.

Ausblick

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, dass Polyethersulfone aufgrund ihrer thermischen und chemischen Stabilität, sowie der gegenüber Nafion[®] 117 deutlich geringeren Methanolpermeation grundsätzlich als Elektrolytmembranen für den Einsatz in der DMFC geeignet sind.

Zur weiteren Verbesserung der erzielbaren elektrischen Leistung sollte die Synthese durch Variation der Reaktionsbedingungen oder Verwendung anderer, auch mehrfach sulfonierter Monomerbausteine dahingehend optimiert werden, dass Blockcopolymere mit einer phasenseparierten Morphologie erhalten werden.

Die Untersuchungen zur Stabilität unter Einsatzbedingungen sollten auch unter Berücksichtigung wechselnder Belastung erweitert werden.

7 Experimenteller Teil

7.1 Messgeräte

Viskositätsbestimmungen

Für die Viskositätsbestimmungen stand ein automatisches Ubbelohde Viskosimeter zur Verfügung. Die Polyaramidproben wurden in konz. Schwefelsäure gelöst (Konzentration 2g/l) und bei 25 oder 30°C mit einer Kapillare Ia gemessen. Die Polyether sind mit einer Konzentration von 2g/l in Dimethylacetamid gelöst und bei 25°C mit einer Kapillare 0a gemessen worden. Die inhärenten Viskositäten η_{inh} wurden jeweils nach folgender Gleichung berechnet:

$$\eta_{inh} = \frac{\ln\left(1 + \frac{t_{Probe} - t_{LM}}{t_{LM}}\right)}{c}$$

t_{Probe} Laufzeit der Probelösung in s

t_{LM} Laufzeit des Lösemittels in s

c Konzentration in g / 100ml

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die GPC-Messungen wurden an einem Gerät der Firma Knauer mit RI-Detektor durchgeführt. Die Trennung erfolgte über 2 Säulen Zorbax PSM Trimodal S mit einer Stömungsgeschwindigkeit von 0,5 ml pro Minute. Als Eluent diente Dimethylacetamid (DMAc) mit Zusatz von 2 Vol.-% Wasser und 3 g/l LiCl. Die Kalibrierung erfolgte auf Grundlage von Polyvinylpyrrolidon-Standards.

¹H- und ¹³C-Kernresonanz-Spektroskopie (NMR)

Die Kernresonanz-Spektren wurden mit einem 500 MHz NMR-Spektrometer AMX 500 der Fa. BRUKER aufgenommen. Die Messfrequenzen betragen 500.13 MHz für die ¹H-Messungen und 125.74 MHz für die ¹³C-Messungen. Ferner sind ¹H-NMR-Spektren an einem 300 MHz NMR-Spektrometer AMX 300 (ebenfalls Fa. BRUKER) bei einer Frequenz von 300.13 MHz aufgenommen worden. Im Falle der Modellverbindungen dienten DMSO-d₆ oder CDCl₃ als Lösemittel. Die Aramidproben wurden in deuterierter Trifluormethansulfonsäure vermessen (Tris-TMS-2,2,3,3-Tetradeuteropropionat als

Referenz). NMR-Untersuchungen an Polyethersulfonen erfolgten im Lösemittel DMSO-d₆ (gleichzeitig interner Standard).

Röntgenweitwinkelmessungen (WAXS)

Die WeitwinkelstreuKurven sind mit einem Röntgendiffraktometer P4 Bruker axs Karlsruhe (ehem. Siemens AG Karlsruhe) aufgenommen worden. Es wurde in Transmission mit Cu-K_α-Strahlung (selektiert mittels primärem Grafit-Monochromator) unter Verwendung eines Flächendetektors HiStar/GADDS gemessen.

Röntgenkleinwinkelmessungen (SAXS)

Die KleinwinkelstreuKurven wurden mit einer KRATKY Kompakt-Kamera der Fa. Anton Paar Graz aufgenommen. Die Monochromatisierung der verwendeten Cu-K_α-Strahlung erfolgte mittels Ni-Filter.

X-ray-Photoelectron-Spektroskopie (XPS)

Die XPS-Spektren sind an einem Photoelektronenspektrometer AXIS ULTRA der Fa. Kratos Analytical, England aufgenommen worden (Aufnahmeleistung der Röntgenröhre: 300 W bei 20 mA). Gemessen wurde mit Al-K_α-Strahlung, selektiert mittels Monochromator. Die Polyetherproben wurden mit einem Take-off-Winkel Θ von 0° gemessen. Damit wird eine Informationstiefe von etwa 8 nm erreicht.

Infrarotspektroskopie (IR)

Die Reflektionsspektren (ATR) ausgewählter Verbindungen wurden an einem Infrarot Fourier Spektrometer IFS 66v der Firma Bruker Optik GmbH mit MCT Detektor aufgenommen (Messbereich 4000-600 cm⁻¹, Auflösung 4 cm⁻¹, 100 scans je Messung).

Atomkraftmikroskopie (AFM)

Die AFM-Untersuchungen erfolgten an einem Gerät NanoScope IV-D 3100 (Veeco, USA) mit einem Silikon-SPM-Sensor (Nanosensor). Der Radius der Abtastung war kleiner als 10 nm, die Resonanzfrequenz betrug ca. 75 kHz.

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die thermogravimetrischen Messungen wurden an einem Gerät TGA 6 von Perkin Elmer (Pyris-Software Version 4.01) durchgeführt und erfolgten im Temperaturbereich von 30 – 700°C mit einer Heizrate von 10 K/min. Als Spülgas ist Stickstoff verwendet worden.

Diffusion

Für Diffusionsmessungen stand eine Diffusionsdoppelzelle entsprechend Abbildung 5.1.17 zur Verfügung. Die Zelle wurde durch die Glaswerkstatt des IPF angefertigt.

Pervaporation

Die Pervaporationsuntersuchungen wurden an einer Membran-Labor-Anlage P-28 der Firma CM-CELF Membrantrenntechnik durchgeführt. Die Anlage enthält eine Flachmembranzelle (Durchmesser 75mm) mit meanderförmigem Strömungskanal zur optimalen Verteilung des zu trennenden Stoffgemisches. Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 5.1.15 dargestellt.

Dichtemessungen

Anhand der Dichte von Wasser-Methanol-Gemischen konnte in den Diffusions- und Pervaporationsversuchen die jeweilige Zusammensetzung der Lösungen unter Zuhilfenahme von Eichkurven ermittelt werden. Die Dichtemessungen erfolgten an einem density meter DMA 58 der Firma AP Paar.

7.2 Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien wurden in der angegebenen Qualität entsprechend der nachfolgenden Tabelle bezogen.

Tab. 7.1: Verwendete Chemikalien, Reinheit und Bezugsquelle

Monomere zur Herstellung von Polyaramiden	Bezugsquelle
1,4-Diaminobenzol (>98 %)	Merck
1,3-Diaminobenzol (>98 %)	Merck
4,4'-Diaminodiphenylether (>98 %)	Merck
Terephthalsäuredichlorid (>98 %)	Merck
Isophthalsäuredichlorid (98 %)	Aldrich
2,5-Diaminobenzolsulfonsäure (>97 %)	Fluka
2,4-Diaminobenzolsulfonsäure (>98 %)	Fluka
5-Sulfisophthalsäuretrichlorid (98 %)	Aldrich
Monomere zur Herstellung von Polyethern	
Bis-(4-fluorphenyl)-sulfon (99 %)	Acros
Hydrochinonsulfonsäure Kalium-Salz (>98 %)	Lancaster
4,4'-Dihydroxybiphenyl (>98 %)	Fluka
Bisphenol-A (>97 %)	Merck
Hydrochinon (99 %)	Aldrich
Resorcin (>99,0 %)	Merck
2,6-Dihydroxynaphthalin (98 %)	Aldrich

Tab. 7.1 (Fortsetzung)

Chemikalien für die Silylierung	Bezugsquelle
Chlortrimethylsilan (98 %)	Acros
Hexamethyldisilazan (HMDS, 98,5 %)	ABCR
Triethylamin (>99,5 %)	Fluka
Toluol p.A. (99,9 %)	Merck
Dimethylformamid (DMF, 99,8 %)	Fluka
Tetrahydrofuran (THF p.A., stabilisiert)	Acros
Hexan p.A. (>99 %)	Merck
Lösemittel, Trockenmittel, Zusätze, Schutzgas	Bezugsquelle
Dimethylacetamid (DMAc) (99,5 %)	Fluka
N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) (>99,5 %)	Merck
Ethanol vergällt mit Metylethylketon	Merck
Calciumchlorid (>95 %), entwässert	Roth
Molsieb 4 Å	Baker
Kaliumcarbonat wasserfrei (97 %)	Fluka
Stickstoff 5.0	Messer Griesheim
Argon 5.0	Messer Griesheim

7.3 Monomersynthesen

Silylierung von Diaminen

(A) unsulfonierte Diamine

In einem 2 l Dreihalskolben mit Rückflusskühler einschließlich CaCl₂-Trockenrohr, Rührer und Tropftrichter werden 0,5 mol unsulfoniertes Diamin in 1,5 l trockenem Toluol, 1,1 mol Triethylamin und 1 ml DMF suspendiert. Unter starkem Rühren werden 1,1 mol Chlortrimethylsilan langsam zugetropft. Der Ansatz wird 8 h unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das entstandene Triethylaminhydrochlorid unter

Feuchtigkeitsausschluss mittels Fritte abgetrennt und das Lösemittel am Vakuumrotationsverdampfer auf etwa ein Drittel eingengt. Durch Zusatz von 300 ml trockenem n-Hexan fällt restliches Triethylaminhydrochlorid aus, was ebenfalls durch Fritten abgetrennt wird. Schließlich wird das Lösemittel am Vakuumrotationsverdampfer vollständig abgezogen und das Rohprodukt durch Vakuumdestillation gereinigt.

(B) 2,4-, 2,5- Diaminobenzolsulfonsäure

Im Unterschied zur Silylierung unsulfonierter Diamine werden 2 mol Triethylamin und 1,8 mol Chlortrimethylsilan zu 0,5 mol Diaminobenzolsulfonsäure zugegeben. Der Ansatz wird 24 h unter Rückfluss gekocht.

Tab. 7.2: Siedepunkte der hergestellten silylierten Diamine, Ausbeuten

Unsulfonierte Diamine	Siedepunkt (°C)	Ausbeute (%)
N,N'-Bis-TMS-1,3-Diaminobenzol	162 (0.01 mbar)	91
N,N'-Bis-TMS-1,4-Diaminobenzol	150 (0.01 mbar)	94
N,N'-Bis-TMS-4,4'-Diaminodiphenylether	184 (0.01 mbar)*	98
Sulfonierte Diamine		
N,N',O-Tris-TMS-2.5 Diaminobenzolsulfonsäure	146 (0.01 mbar)	49
N,N',O-Tris-TMS-2.4 Diaminobenzolsulfonsäure	nicht bestimmt	64

* Destillation mit Luftkühlung über Knick, angegeben ist die Ölbadtemperatur

Die silylierten Diamine werden unter Schutzgasatmosphäre aufbewahrt, um die Hydrolyse der Silylether unter dem Einfluss von Luftfeuchtigkeit zu verhindern.

Silylierung von Bisphenolen

(a) Silylierung unter Verwendung von HMDS

1 mol Bisphenol werden in 0,5 l trockenem Toluol suspendiert und mit 2,2 mol Hexamethyldisilazan (HMDS) versetzt. Die Reaktionsmischung wird unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss (Trockenrohr mit NaOH-Plätzchen) unter Rückfluss gekocht, bis

die Ammoniakentwicklung nach etwa 4 h beendet ist. Es entsteht eine klare Lösung. Das Toluol und das überschüssige HMDS werden am Vakuumrotationsverdampfer abgezogen. Das verbleibende Rohprodukt wird durch Vakuumdestillation gereinigt.

(b) Silylierung unter Verwendung von HMDS und Chlortrimethylsilan

0,5 mol Hydrochinonmonosulfonsäure werden in 1 Liter trockenem THF suspendiert. Anschließend werden 6 ml DMF zugegeben, sowie 1,1 mol HMDS und 1 mol Chlortrimethylsilan. Der Ansatz wird 96 Stunden unter Rückfluss und Ausschluß von Feuchtigkeit (KOH-Trockenrohr) gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden die entstandenen Feststoffe Ammoniumhydrochlorid und Natriumchlorid mittels Frittenrohr abgetrennt. In der nachfolgenden Tabelle sind die erreichten Ausbeuten sowie die Siedepunkte der silylierten Monomere angegeben.

Tab. 7.3: Ausbeuten und Siedepunkte der silylierten Bisphenole

Bisphenole	Ausbeute(%)	Siedepunkt (°C)
Dihydroxybiphenyl ^{a)}	96,0	bei $2,2 \times 10^{-2}$ mbar über Glaswinkel destilliert
2,5-Dihydroxynaphthalin ^{a)}	93,2	nicht bestimmt
Bisphenol-A ^{a)}	92,2	128 ($3,4 \times 10^{-2}$ mbar)
Phenylhydrochinon ^{a)}	92,0	136 (8×10^{-2} mbar)
Hydrochinon ^{a)}	98,8	74 ($1,3 \times 10^{-1}$ mbar)
Resorcin ^{a)}	96,3	72 ($1,6 \times 10^{-1}$ mbar)
Hydrochinonsulfonsäure ^{b)}	54,0	146 ($5,5 \times 10^{-2}$ mbar)

a) Silylierung unter Verwendung von HMDS,

b) Silylierung unter Verwendung von HMDS und Chlortrimethylsilan

7.4 Polymersynthesen

7.4.1 Polyaramide

Reinigen und Trocknen von NMP

Sämtliche Polymersynthesen wurden in gereinigtem wasserfreiem N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) als Lösemittel durchgeführt, dem 3 g/l CaCl_2 zugesetzt waren. Wasserfreies NMP hoher Reinheit kann durch Destillation über P_4O_{10} , danach über K_2CO_3 und abschließend ein weiteres Mal über P_4O_{10} unter einem vermindertem Druck von etwa 30 bar erhalten werden. Nach Einrühren von 3 g/l CaCl_2 wird das Lösemittel über getrocknetem Molsieb (150°C , Vakuum, 24 h) der Größe 4 Å aufbewahrt.

Homopolymersynthese

20 mmol silyliertes Diamin werden in einen 100 ml 3-Halskolben eingewogen und mit 50 ml trockenem NMP (+3g/l CaCl_2) versetzt. Der Kolben wird mit Gaseinleitungsrohr, Rührer und CaCl_2 -Trockenrohr ausgestattet. Während der gesamten Synthese wird durch die Lösung ein schwacher Stickstoffstrom geleitet. Ist das Diamin vollständig gelöst, wird der Ansatz im Kryostat auf -20°C gekühlt. Unter starkem Rühren werden anschließend 20 mmol des Säurechlorides zugegeben. Die Reaktionslösung wird 2 h bei -20°C und anschließend noch 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Um CaCl_2 -Reste abzutrennen, wird die Polymerlösung durch ein Fritte gezogen und danach in 500 ml Ethanol gefällt. Das Polymer wird isoliert, noch einmal mit heißem Ethanol gewaschen und schließlich bei 80°C im Vakuumtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Synthese von statistischen Copolymeren RC 1:1

In einem 100 ml 3-Hals-Kolben, ausgestattet mit Gaseinleitungsrohr, Rührer und CaCl_2 -Trockenrohr, werden 10 mmol silyliertes unsulfoniertes und 10 mmol silyliertes sulfoniertes Diamin in 50 ml NMP (+3g/l CaCl_2) gelöst. Dabei wird, wie auch während der gesamten Copolymerisation, ein schwacher Stickstoffstrom durch die Lösung geleitet. Sind die Diamine vollständig gelöst, wird der Ansatz im Kryostat auf -20°C gekühlt. Unter starkem Rühren werden anschließend 20 mmol des Säurechlorides zugegeben. Die Reaktionslösung wird 2 h bei -20°C und anschließend noch 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Um CaCl_2 -Reste abzutrennen, wird die Polymerlösung durch eine Fritte gezogen

und danach in 500 ml Ethanol gefällt. Das Polymer wird isoliert, noch einmal mit heißem Ethanol gewaschen und schließlich bei 80°C im Vakuumtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Blockcopolymer

A-Block; C-terminiert, theoretische Blocklänge 10

In einem 100 ml 3-Hals-Kolben, ausgestattet mit Gaseinleitungsrohr, Rührer und CaCl₂-Trockenrohr, werden 9 mmol silyliertes unsulfoniertes Diamin in 25 ml NMP (+3g/l CaCl₂) gelöst. Dabei und auch während der gesamten Synthese wird ein schwacher Stickstoffstrom durch die Lösung geleitet. Ist das Diamin vollständig gelöst, wird der Ansatz im Kryostat auf -20°C gekühlt. Unter starkem Rühren werden anschließend 10 mmol des Säurechlorides zugegeben. Die Reaktionslösung wird 2 h bei -20°C und anschließend noch 24 h bei Raumtemperatur gerührt.

B-Block; N-terminiert, theoretische Blocklänge 10

Der B-Block wird zeitgleich mit dem A-Block hergestellt.

Es werden in einem 100 ml 3-Hals-Kolben, ausgestattet mit Gaseinleitungsrohr, Rührer und CaCl₂-Trockenrohr, 10 mmol silyliertes sulfoniertes Diamin in 25 ml NMP (+3g/l CaCl₂) gelöst. Dabei und auch während der gesamten Synthese wird ein schwacher Stickstoffstrom durch die Lösung geleitet. Ist das Diamin vollständig gelöst, wird der Ansatz im Kryostat auf -20°C gekühlt. Unter starkem Rühren werden anschließend 9 mmol des Säurechlorides zugegeben. Die Reaktionslösung wird 2 h bei -20°C und anschließend noch 24 h bei Raumtemperatur gerührt.

Blockcopolymerisation

Die Reaktionslösung des B-Blockes wird vollständig zur Reaktionslösung des A-Blockes zugegeben. Die vereinigten Lösungen werden anschließend bei Raumtemperatur noch 24 h gerührt. Um CaCl₂-Reste abzutrennen, wird die Polymerlösung durch eine Fritte gezogen und danach in 500 ml Ethanol gefällt. Das Blockcopolymer wird isoliert, noch einmal mit heißem Ethanol gewaschen und schließlich bei 80°C im Vakuumtrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

7.4.2 Polyether

Trocknen von 4,4'-Difluordiphenylsulfon, Kaliumcarbonat, Molsieb

4,4'-Difluordiphenylsulfon, Kaliumcarbonat und Molsieb der Grösse 4 Å wurden über 24 h bei 120°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Reinigen und Trocknen von NMP s. Abschnitt 7.4.1.

Homopolymersynthese

10,1 mmol 4,4'-Difluordiphenylsulfon und 10 mmol eines unsulfonierten oder sulfonierten silylierten Bisphenols werden in einen 100 ml 2-Halskolben eingewogen und mit 50 ml trockenem N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) versetzt, in welches zuvor etwa 30 Minuten lang Argon der Reinheit 5.0 eingeleitet wurde. Der Polymerisationskolben ist mit einem Magnetrührer, einem Gaseinleitungsrohr und einer Mikrodestillationsbrücke einschließlich CaCl_2 -Trockenrohr ausgestattet. Nach Zugabe des NMP wird auch in die Reaktionsmischung ein schwacher Argonstrom eingeleitet und über die Dauer der Synthese aufrecht gehalten. Nachdem die Monomere gelöst sind, werden 15 mmol getrocknetes Kaliumcarbonat zugesetzt. Der Ansatz wird im Ölbad 12 h bei 150°C gerührt. Die erhaltene Polymerlösung wird nach dem Abkühlen über eine G1-Fritte filtriert (Abtrennen von überschüssigem K_2CO_3) und anschließend in Ethanol (in gekühltem Ethanol im Falle der sulfonierten Homopolymere) unter Rühren gefällt. Das Produkt wird abgesaugt und zur Beseitigung von Lösemittelresten mehrfach mit heißem Ethanol gewaschen. Es wird im Vakuumtrockenschrank bei 80°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Zur Herstellung von Membranen kann die K_2CO_3 -freie Polymerlösung auch direkt eingesetzt werden.

Blockcopolymersynthese

A-Block ;OH-terminiert, theoretische Blocklänge 10

11 mmol eines unsulfonierten silylierten Bisphenols und 10 mmol 4,4'-Difluordiphenylsulfon werden in einen 100 ml 2-Halskolben eingewogen und mit 50 ml trockenem N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) versetzt, in das zuvor Argon der Reinheit 5.0 eingeleitet wurde. Der Reaktionskolben ist mit einem Magnetrührer, einem

Gaseinleitungsrohr und einer Mikrodestillationsbrücke einschließlich CaCl_2 -Trockenrohr ausgestattet. Nach Zugabe des NMP wird auch in die Reaktionsmischung ein schwacher Argonstrom eingeleitet und über die Dauer der Synthese aufrecht gehalten. Nachdem die Monomere gelöst sind, werden 15 mmol getrocknetes Kaliumcarbonat zugesetzt. Der Ansatz wird im Ölbad 12 h bei 150°C gerührt.

B-Block; F-terminiert, theoretische Blocklänge 10

Zeitgleich mit der Synthese des A-Blockes wird der B-Block hergestellt.

11 mmol 4,4'-Difluordiphenylsulfon und 10 mmol eines sulfonierten silylierten Bisphenols, bspw. Tris-TMS-Hydrochinonmonosulfonsäure werden in einen 100 ml 2-Halskolben eingewogen und mit 50 ml trockenem N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) versetzt, das zuvor wie üblich mit Argon 5.0 gespült wurde. Der Reaktionskolben ist mit einem Magnetrührer, einem Gaseinleitungsrohr und einer Mikrodestillationsbrücke einschließlich CaCl_2 -Trockenrohr ausgestattet. Nach Zugabe des NMP wird auch in die Reaktionsmischung ein schwacher Argonstrom eingeleitet und über die Dauer der Synthese aufrecht gehalten. Nachdem die Monomere gelöst sind, werden 15 mmol getrocknetes Kaliumcarbonat zugesetzt. Der Ansatz wird im Ölbad 12 h bei 150°C gerührt.

Blockcopolymerisation

Zur Synthese des Blockcopolymers wird die noch heiße Lösung des B-Blockes vollständig in den Reaktionskolben mit dem A-Block überführt. Hierzu wird mit trockenem NMP möglichst unter Minimierung von Luftkontakt gespült. Die vereinigten Blöcke werden 12 h bei 150°C ebenfalls unter Einleiten eines schwachen Argonstromes gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Copolymerlösung über eine G1-Fritte (Abtrennen von überschüssigem K_2CO_3) in Ethanol eingerührt und damit gefällt. Das Produkt wird abgesaugt und mehrfach mit heißem Ethanol zur Beseitigung von Lösemittelresten (NMP) gewaschen. Es wird im Vakuumtrockenschrank bei 80°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Zur Herstellung von Membranen kann wie bereits o.g. die K_2CO_3 -freie Polymerlösung direkt eingesetzt werden. Sofern die sulfonierten Blocksegmente wasserlöslich sind, setzt das allerdings eine vollständige Copolymerisation der Blöcke voraus, da nicht gekoppelte B-Blöcke unter Anwendungsbedingungen aus der Membran herausgelöst werden.

Blocklängen und -anteile in den Multiblockcopolymeren (MBC) lassen sich über das Molverhältnis der Ausgangsstoffe einstellen, s. Tabelle 7.4.

Tab. 7.4: Molverhältnisse bei der Synthese der Multiblockcopolymeren MBC 5/5, MBC 10/10, MBC 20/20, MBC 10/5, MBC 15/5 sowie MBC 20/5 jeweils mit den Blocksegmenten A1 und B1

MBC	A-Block Molverhältnis		B-Block Molverhältnis	
	Bis-TMS- Dihydroxy- biphenyl	4,4'-Difluor- diphenylsulfon	Tris-TMS- Hydrochinon- sulfonsäure	4,4'-Difluor- diphenylsulfon
MBC 5/5	6	5	5	6
MBC 10/10	11	10	10	11
MBC 20/20	21	20	20	21
MBC 10/5	11	10	5	6
MBC 15/5	16	15	5	6
MBC 20/5	21	20	5	6

Synthese von statistischen Copolymeren (RC)

4,4'-Difluordiphenylsulfon, unsulfoniertes sowie sulfoniertes silyliertes Bisphenol werden entsprechend den Angaben in der Tabelle 7.5 in einen 100 ml 2-Halskolben eingewogen und mit 50 ml trockenem N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) versetzt, welches zuvor mit Argon der Reinheit 5.0 gespült wurde. Der Polymerisationskolben ist mit einem Magnetrührer, einem Gaseinleitungsrohr und einer Mikrodestillationsbrücke einschließlich CaCl_2 -Trockenrohr ausgestattet. Nach Zugabe des NMP wird auch in die Reaktionsmischung ein schwacher Argonstrom eingeleitet und über die Dauer der Synthese aufrecht gehalten. Nachdem die Monomere gelöst sind, wird getrocknetes Kaliumcarbonat zugesetzt, s. Tabelle 7.5. Der Ansatz wird im Ölbad 12 h bei 150°C gerührt. Die erhaltene Polymerlösung wird nach dem Abkühlen über eine G1-Fritte filtriert (Abtrennen von überschüssigem K_2CO_3) und anschließend in Ethanol unter Rühren gefällt. Das Produkt wird abgesaugt und zur Beseitigung von Lösemittelresten (NMP) mehrfach mit heißem Ethanol gewaschen. Es wird im Vakuumtrockenschrank bei 80°C bis zur

Gewichtskonstanz getrocknet. Zur Herstellung von Membranen kann die K_2CO_3 –freie Polymerlösung auch direkt eingesetzt werden.

Tab. 7.5: Molverhältnisse bei der Synthese der statistischen Copolymere RC 10/10 (=RC 1:1), RC 10/5, RC 15/5 sowie RC 20/5

RC	4,4'-Difluor-diphenyl-sulfon	Bis-TMS-Dihydroxybiphenyl	Tris-TMS-Hydrochinon-sulfonsäure	K_2CO_3
RC 10/10	10	5	5	11
RC 10/5	15	10	5	16,5
RC 15/5	20	15	5	22
RC 20/5	25	20	5	27,5

7.5 Membranherstellung

Die Membranen wurden durch Rakeln der Polymerlösungen auf Glasplatten oder durch Gießen der Lösungen in geeignete Formen, bspw. Petrischalen, hergestellt.

Im Falle der Polyamide sind die etwa 10 Ma.-%igen Reaktionslösungen nach entsprechender Abtrennung von $CaCl_2$ direkt zur Membranherstellung eingesetzt worden. Von Polyethersulfonen wurden, i.d.R. ausgehend von den Feststoffen, 20 Ma.-%ige Lösungen hergestellt. Als Lösemittel für die unsulfonierten Homopolymere ist NMP verwendet worden. Die sulfonierten Homopolymere bzw. Blockcopolymere wurden vorzugsweise in N,N'-Dimethylacetamid (DMAc) gelöst, da DMAc im Vergleich zu NMP weniger starke Wasserstoffbrückenbindungen mit den protonenleitenden Sulfonsäuregruppen eingeht.¹³² Das Lösungsmittel wird im Vakuumtrockenschrank durch schrittweise Temperaturerhöhung (über etwa 4 h) von 30 auf 80°C langsam abgedampft. Danach werden die Membranen weitere 5 Stunden bei 80°C im Vakuumtrockenschrank belassen und anschließend im Vakuum abgekühlt. Das Ablösen aus der Gießform oder von der Rakelplatte gelingt durch Einweichen der Membranen in destilliertem Wasser.

Überführung in die freie Säureform

Die Überführung der Kaliumsulfonate in freie Sulfonsäuregruppen gelingt durch Kochen der Membranen in 2%-iger HCl unter Rückfluß über die Dauer von 24 h. Danach werden die Membranen durch mehrfaches Waschen mit Aqua dest. von überschüssiger Säure befreit, bei 80°C im Vakuum 24 h getrocknet und anschließend zwischen Filterpapieren gepresst aufbewahrt.

7.6 Membrancharakterisierung

Titration der Ionenaustauschkapazität (IEC-Werte)

Zur Bestimmung der Ionenaustauschkapazität sulfonierter Membranen werden etwa 5 x 5 cm große Membranstücke 24 h bei 100 °C im Vakuum getrocknet und nach Abkühlen auf Raumtemperatur auf einer Analysenwaage gewogen.

Die Probestückchen werden für 24 h in 20 ml 1N Salzsäure, danach 24 h in destilliertem Wasser und schließlich weitere 24 h in 25 ml 2M NaCl-Lösung gelagert. 10 ml der überstehenden wässrigen Phase werden mit 0,01 N NaOH gegen Phenolphthalein titriert (Doppelbestimmung pro Membranstückchen). Die Ionenaustauschkapazität wird nach folgender Formel berechnet:

$$IEC = \frac{\text{Verbrauch}(ml) \times 2,5 \times \text{Normalität} \times \text{Faktor}}{\text{Einwaage}(g)}$$

Gravimetrische Bestimmung der Wasseraufnahme¹³³

Die Membranstücke (möglichst > 25 cm²) werden in destilliertem Wasser bei 80°C über die Dauer von 24 h lang gelagert. Danach werden die gequollene Membranen aus dem noch heißen Wasser herausgeholt. Das Gewicht der Membranen W_{nass} sollte schnellstmöglichst bestimmt werden. Zuvor muss das Oberflächenwasser vorsichtig mit Filterpapier abgewischt werden. Nach Trocknen der Membranstücke im Vakuumtrockenschrank bei 80°C bis zur Gewichtskonstanz, wird erneut das Gewicht bestimmt, W_{trocken} . Die Wasseraufnahmekapazität in Prozent errechnet sich schließlich nach der folgenden Formel:

$$WK = \frac{W_{\text{nass}} - W_{\text{trocken}}}{W_{\text{trocken}}} \times 100\%$$

8 Literatur

- 1 L. Jörissen, Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoffforschung (ZSW) in Ulm, Fachvortrag am 29.6.2004 in Berlin
- 2 W.R. Grove: Phil. Mag., XIV, Feb. (1839) 127-130
- 3 W.R. Grove: Phil. Mag., XXI, Dec. (1842) 417-420
- 4 Baier, W.: Standpunkte, Siemens AG, 6 (1993) 4-7
- 5 W. Tillmetz, G. Hornburg, G. Dietrich: Brennstoffzellen, C.F. Müller Verlag Heidelberg (2001) S.61
- 6 D. Bettmann, W. Drenckhahn, K. Reiter: Power Journal, 2 (1993) 47-51
- 7 Ledjeff, K.: Brennstoffzellen: Entwicklung, Technologie, Anwendung, C.F. Müller Verlag, Heidelberg (1995) 121-136
- 8 Y. Zhu, S.Y. Ha, R.I. Mase: J. of Power Sources 130 (2004) 8-14
- 9 K. Kordesch, G. Simader: Fuel cells and their applications, VCH, Weinheim (1996) 266-269
- 10 E. Müller: Z. Elektrochem. 28 (1922) 101
- 11 K. Kordesch, A. Marko: Österr. Chem. Ztg. 52 (1951) 125
- 12 K.R. Williams, Proc. 6th Intern. Symp., Power Sources (1968) 521
- 13 G. Ciprois, J. Batzold, M. Liebermann: Advances in Energy Conversion Engineering, A.S.M.E. (1967) 357
- 14 W. Vielstich: Fourth Int. Symp. Batteries, Brighton, Pergamon, (1971) 271
- 15 W. Haecker, H. Jahnke, M. Schönborn, G. Zimmermann: Metalloberfläche 24 (1970) 185
- 16 M.-S. Löffler, H. Natter, R. Hempelmann, K. Wippermann: Electrochimica Acta 48 (2003) 3047-3051
- 17 A. Havránek, K. Wippermann: J. of Electroanalytical Chemistry (2004), article in press
- 18 Z.D. Wie, S.H. Chan: J. of Electroanalytical Chemistry (2004), article in press
- 19 S. Schauerermann et al.: Angew. Chem., 114 (2002) 2532-35
- 20 M.P. Hogarth, G. A. Hards: Platinum Metals Rev. 40 (1996) 150
- 21 Presseinformation 19970707 der Daimler Benz AG (1997)
- 22 A. Vesper: Forschen in Jülich (1998) 22-25
- 23 T. Schultz, S. Zhou, K. Sundmacher: Chem. Eng. Technol. 24, 12 (2001) 1223-1233
- 24 Dr. Frank, Daimler Chrysler AG, private Mitteilung

- 25 E. J. Cairns, D. C. Bartosik: *J. Electrochem. Soc.* 111 (1964) 1205
- 26 A.R. Landgrebe et al.: Eds, *The Electrochemical Society*, Pennington, NJ, 92 (14) (1992) 161
- 27 P. Costamagna, S. Srinivasan: *Journal of Power Sources* 102 (2001) 242-252
- 28 W. Tilmetz, G. Homburg, G. Dietrich: *Polymere Membran-Brennstoffzellen-Systeme* K. Ledjeff (Hrsg.): *Brennstoffzellen: Entwicklung, Technologie, Anwendung*, C.F. Müller Verlag, Heidelberg (1995) 121-136
- 29 K.P.C. Vollhardt: *Organische Chemie*, VCH, Weinheim (1990) 899f, 955
- 30 R. Dillon, S. Srinivasan, A.S. Aricò, V. Antonucci: *Journal of Power Sources* 127 (2004) 112-126
- 31 O. Savadogo: *J. New Mat. Electrochem. Systems* 1998, 1, 47
- 32 M. Rikukawa, K. Sanui: *Progr. Polym. Sci.* 2000, 25, 1463
- 33 P. Costamagna, S. Srinivasan: *J. Power Sources* 2001, 102, 242
- 34 P. Costamagna, S. Srinivasan: *J. Power Sources* 2001, 102, 253
- 35 L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming: *CHEMPHYSICHEM* 2000, 1, 162-193
- 36 J. Rozière, D.J.Jones: *Annu. Rev. Mater. Res.* 33 (2003) 503-555
- 37 G. Alberti, M. Cascola, L. Massinelli, B. Bauer: *J. Membr. Sci.* 2001, 185, 73
- 38 P. Genova-Dimitrova, B. Baradie, D. Foscallo, C. Poinsignon, J. Y. Sanchez: *J. Membr. Sci.* 2001, 185, 59
- 39 S. Haufe, U. Stimming: *J. Membr. Sci.* 2001, 185, 95
- 40 I. Honma, S. Nomura, H. Nakajima: *J. Membr. Sci.* 2001, 185, 83
- 41 D. J. Jones, J. Rozière: *J. Membr. Sci.* 2001, 185, 41
- 42 J. Kerres: *J. Membr. Sci.* 2001, 185, 3
- 43 K.D. Kreuer: *J. Membr. Sci.* 2001, 185, 29
- 44 F. Finsterwalder, G. Hambitzer: *J. Membr. Sci.* 2001, 185, 105
- 45 F. Bauer, M. Willert-Porada: *J. Membr. Sci.* 233 (2004) 141-149
- 46 D.H. Jung, S.Y. Cho, D.H. Peck, D. R. Shin, J.S. Kim: *J. of Power Sources* 118 (2003) 205-211
- 47 P.Dimitrova, K.A. Friedrich, U. Stimming, B. Vogt: *Solid State Ionics* 150 (2002) 115-122
- 48 A.S. Aricò, V. Baglio, A. Di Blasi, P. Creti, P.L. Antonucci, V. Antonucci: *Solid State Ionics* 161 (2003) 251-265
- 49 L.J. Hobson, Y. Nakano, H. Ozu, S. Hayase: *J. of Power Sources* 104 (2002) 79-84
- 50 B. Yang, A. Manthiram: *Electrochemistry Communications* 6 (2004) 231-236
- 51 Z.Q.Ma, P. Cheng, T.S. Zhao: *J. Membr. Sci.* 215 (2003) 327-336

- 52 S.R.Yoon, G.H. Hwang, W.I.Cho, I.-H. Oh, S.-A. Hong, H.Y.Ha:
J. of Power Sources 106 (2002) 215-223
- 53 W.C. Choi, J.D. Kim, S. I. Woo: J. of Power Sources 96 (2001) 411-414
- 54 Y.-M. Kim, K.-W. Park, J.-H. Choi, I.-S. Park, Y.-E. Sung:
Electrochemistry Communications 5 (2003) 571-574
- 55 Z.-G. Shao, X. Wang, I.-Ming Hsing: J. Membr. Sci. 210 (2002) 147-153
- 56 A.Sungpet: J. Membr. Sci. 226 (2003) 131-134
- 57 M.A. Smit, A.L. Ocampo, M.A. Espinosa-Medina, P.J. Sebastián:
J. of Power Sources 124 (2003) 59-64
- 58 Z. Siroma, N. Fujiwara, T. Ioroi, S. Yamazaki, K. Yasuda, Y. Miyazaki:
J. of Power Sources 126 (2004) 41-45
- 59 H. Tang, P.N. Pintauro, Q. Guo, S. O`Condor:
J. Appl. Polym. Sci. 1999, 71, 387
- 60 H. Tang, P.N. Pintauro: J. Appl. Polym. Sci. 2001, 77, 49.
- 61 B. Lafitte, L. E. Karlsson, P. Jannasch: Macromol. Rapid Commun. 2002, 23, 896
- 62 A. Dyck, D. Fritsch, S.P. Nunes: J. Appl. Polym. Sci. 2002, 86, 2820
- 63 M.-S. Kang, Y.-J. Choi, I.-J. Choi, T.-H. Yoon, S.-H. Moon:
J. Membr. Sci. 2003, 216, 39
- 64 M. Rikukawa, K. Sanui: Prog. Polym. Sci. 25 (2000) 1463-1502
- 65 L. Li, J. Zhang, Y. Wang: J. Membr. Sci. 226 (2003) 159-167
- 66 J. A. Kerres: J. Membr. Sci. 185 (2001) 3-27
- 67 C. Arnold, R.A. Assink: J. Membr. Sci. 38 (1988) 71-83
- 68 N. Carretta, V. Tricoli, F. Piccioni: J. Membr. Sci. 166 (2000) 189-197
- 69 F. Finsterwalder, G. Hambitzer: J. Membr. Sci. 185 (2001) 105-124
- 70 Organikum, 21st Edition, Wiley VCH, Weinheim 2001
- 71 F. Wang, Y. Kim, M. Hickner, T.A. Zawodzinski, J. E. McGrath:
Polymeric Materials Science & Engineering 2001, 85, 517
- 72 F. Wang, Q. Ji, W. Harrison, J. Mecham, R. Formato, R. Kovar, P. Osenar,
J.E. McGrath: Polymer Preprints 2000, 41, 237
- 73 W. Harrison, F. Wang, J. Mecham, T.E. Glass, M. Hicker, J.E. McGrath:
Polymeric Materials: Science & Engineering 2001, 84, 688
- 74 V.A. Bhanu, F. Wang, J.E. McGrath: Polymer Preprints 2002, 43(2), 993;
National ACS Conference in Boston
- 75 C.M. de Diego, J.E. McGrath: Polymer Preprints 2004, 45(1), 724,
National ACS Conference in Anaheim

- 76 C.M. de Diego, J.E. McGrath: Preprints of Symposia –American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry (2004), 49(2), 538-540
- 77 S. Faure, P. Aldebert, R. Mercier, B. Sillion: Französische Patent 96/05707 (1996)
- 78 N. Cornet, O. Diat, G. Gebel, F. Jousse, D. Marsacq, R. Mercier, M. Pineri: J. New Mat. Electrochem. Systems 2000, 3, 33
- 79 Cornet, G. Beaudoin, G. Gebel: Sep. Pur. Techn. 2001, 22-23, 681
- 80 C. Genies, R. Mercier, B. Sillion, N. Cornet, G. Gebel, M. Pineri: Polymer 2001, 42, 359-373
- 81 T. Hatanaka, N. Hasegawa, A. Kamiya, M. Kawasumi, Y. Morimoto, K. Kawahara: Fuel 81 (2002) 2173-2176
- 82 B. Bae, D. Kim: J. Membr. Sci. 220 (2003) 75-87
- 83 A.S. Aricò, V. Baglio, P. Creti, A. Di Blasi, V. Antonucci, J. Brunea, A. Chapotot, A. Bozzi, J. Schoemans: J. of Power Sources 123 (2003) 107-115
- 84 T. Hatanaka, N. Hasegawa, A. Kamiya, M. Kawasumi, Y. Morimoto, K. Kawahara: Fuel 81 (2002) 2173-2176
- 85 F.N. Büchi, B. Gupta, O. Haas, G.G. Scherer: J. Electrochem. Soc. 142 (1995), 9, 3044
- 86 H.-P. Brack, G.G. Scherer: Macromol. Symp. 126 (1998), 25
- 87 J.-T. Wang, J.S. Wainright, R.F. Savinell, M. Litt: J. Appl. Electrochem. 26 (1996) 751
- 88 J.S. Wainright, J.-T. Wang, D. Wenig, R.F. Savinell, M. Litt: J. Electrochem. Soc. 142(7) (1995) L121
- 89 J.-T. Wang, R.F. Savinell, J.S. Wainright, M. Litt, H. Yu: Electrochimica Acta, 41 (1997) 193
- 90 R. Savinell, E. Yeager, D. Tryk, U. Landau, J. Wainright, D. Weng, K. Lux, M. Litt, C. Rogers: J. Electrochem. Soc., 141 (1994) L46
- 91 H.Y. Chang, C.W. Lin: J. Membr. Sci. 218 (2003) 295-306
- 92 Fachgespräch im Auftrag des Bundesministeriums für Wirtschaft und Arbeit „Polymermembranen für PEM-Brennstoffzellen – Perspektiven der Weiterentwicklung“ am 28./29. Juni 2004 in Berlin
- 93 A. Denoyelle, C. Poinsgnon, J.-Y. Sanchez: EU 3. Frame Programme, Final Report JOU2-CT092-0058, 1994
- 94 P. Staiti, M. Minutoli, S. Hocevar: J. of Power Sources 90 (2000) 231-235
- 95 J. Kjaer, S. Y. Andersen, N.A. Knudsen, E. Skou: Solid State Ionics 46 (1991) 169
- 96 G. Alberti, M.G. Bernasconi, M. Casciola: Reactive Polymers 11 (1989) 245-252

- 97 G. Alberti et al.: Solid State Ionics 145 (2001) 249-255
- 98 J. Kerres, W. Cui, G. Eigenberger, D. Bevers, W. Schnurnberg, A. Fischer, H. Wendt: 11th Proc. World Hydrogen Energy Conf., 2 (1997) 1951
- 99 W. Neubrand, G. Eigenberger, M. Wöhr, K. Bolwin: 11th Proc. World Hydrogen Energy Conf., 2 (1997) 1881
- 100 S.R. Narayanan: Abstract of Workshop on “Fuel Cells for Transportation TOPTEC” March 18, 1998, Cambridge MA
- 101 J. Kerres, W. Zhang, A. Ullrich, C.-M. Tang, M. Hein, V. Gogel, T. Frey, L. Jörissen: Desalination 147 (2002) 173-178
- 102 C. Manea, M. Mulder: Desalination 147 (2002) 179-182
- 103 C. Manea, M. Mulder: J. Membr. Sci. 206 (2002) 443-453
- 104 L. Jörissen, V. Gogel, J. Kerres, J. Garche: J. of Power Sources 105 (2002) 267-273
- 105 J.Kerres, A. Ullrich, Th. Haring, M. Baldauf, U. Gebhardt, W. Preidel: J. New. Mat. Electrochem. Systems, 3, 129-239 (2000)
- 106 Organikum, 21. Auflage, WILEY-VCH Verlag GmbH (2001) S. 361
- 107 J.D. Roberts, M.C. Caserio: Basic Principles of Organic Chemistry, 1965, S. 798
- 108 Organikum, 21. Auflage, WILEY-VCH Verlag GmbH (2001) S. 362
- 109 Y. Sakaguchi, K. Kitamura, J. Nakao, S. Hamamoto, H. Tachimori, S. Takase: Polymeric Materials: Science & Engineering 2001, 84, 899
- 110 S. P. Nunes: Fuel Cells Science & Technology 2004 in München, Vortrag
- 111 Lehrwerk Chemie, Elektrolytgleichgewichte und Elektrochemie, Dt. Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig (1981) S.77
- 112 R.W. Kopitzke, C.A. Linkous, G.L. Nelson: Polymer Degradation and Stability, 2000, 67, 335- 344
- 113 C. Vogel, J. Meier-Haack, A. Taeger, D. Lehmann: Fuel Cells (2004), 4(4), 320-327
- 114 A. Engelhardt, P. Latschinoff: Zeitschrift für Chemie 1868, 266
- 115 G. Wanag: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1942, 75, 1558-1569
- 116 C. Genies, R. Mercier, B. Sillion, N. Cornet, G. Gebel, M. Pineri: Polymer 2001, 359-373
- 117 J.R. Schaefgen, V.S. Foldi, F.M. Logullo, V.H. Good, L.W. Gulrich, F.L. Killian: Polymer Preprints 17 (1976) 69
- 118 Privatmitteilung Dr. H. Komber
- 119 Y. Lee: Dissertation, University of Southern Mississippi, Hattiesburg, MS,1991, 84
- 120 F. Lufrano et al.: J. Appl. Polym. Sci., 77, 1250 (2000)
- 121 Vortrag Dr. Guth (DaimlerChrysler AG) im Rahmen der GDCh

Fachgruppentagung Makromolekulare Chemie Darmstadt 2002

- 122 H. Tang, P.N. Pintauro: *J. Appl. Polym. Science*, 79 (2001) 49
- 123 Muthu Lakshmi, V. Choudhary, I.K. Varma: Postervortrag react Dresden 2003
- 124 Chong K. Shin, G. Maier, B. Andreaus, G. G. Scherer:
J. Membr. Sci. 245 (2004) 147-161
- 125 Chong K. Shin, G. Maier, G. G. Scherer:
J. Membr. Sci. 245 (2004) 163-173
- 126 A.G. Farnham, R.N. Johnson: *Brit. Patent* 1,078,234 (1963)
- 127 R.N. Johnson, A.G. Farnham, R.A. Clendinning, W.F. Hale, C.N. Merriam:
J. Polym. Sci. Part A-1, 5, 2375 (1967)
- 128 H.R.Kricheldorf, G. Bier: *Deutsche Pat.An.* 1,591258 (1982)
J. Polym. Sci., Polym. Chem.Ed. 21 2283 (1983)
- 129 Petra Jahnke: *Dissertation Hamburg* 1991
- 130 D.K. Mohanty, D.A. Barr, T. King, A.B. Newton, J.B. Rose: *Polym. Prep.,
Am. Chem. Soc.* 25 (1984) 19
- 131 L. Hedrick, D.K. Mohanty, B.C. Johnson, R. Viswanthan, J.A. Hinckley,
J.E. McGrath: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 23 287 (1986)
- 132 G.P.Robertson, S.D. Mikhailenko, K. Wang, P. Xing, M.D. Guiver, S. Kaliaguine:
J. Membr. Sci., Artikel im Druck
- 133 Walker, M. et al.: *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 74 (1999) 67-73