

# **Entwicklung von Membranmaterialien auf Basis aromatischer sulfonierter Polymere und deren Charakterisierung für die Anwendung in Direkt-Methanol-Brennstoffzellen**

Von der Fakultät für Naturwissenschaften – Faculty of Science  
Department Chemie der Universität Paderborn genehmigte

## **Dissertation**

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

**Dr. rer. nat.**

vom Diplom-Chemiker

Alexander Dyck

Ostbevern 2002

Der praktische Teil der Dissertation wurde im Projekt Brennstoffzelle des Instituts für Chemie im GKSS Forschungszentrum Geesthacht GmbH von Januar 1999 bis November 2001 durchgeführt.

GKSS Forschungszentrum Geesthacht GmbH

Institut für Chemie, Geb. 46

Max-Planck Straße

D-21502 Geesthacht

Internet: <http://www.gkss.de>

1. Referent: Prof. Dr.-Ing. H.-J. Warnecke

2. Referent: Prof. Dr. D. Paul

Datum der Abgabe: 20.10.2002

Tag der mündlichen Prüfung: 06.12.2002

für Sabine

TC-Schriftenreihe

Band 14

**Alexander Dyck**

**Entwicklung von Membranmaterialien auf Basis  
aromatischer sulfonierter Polymere und deren  
Charakterisierung für die Anwendung in  
Direkt-Methanol-Brennstoffzellen**

D 466 (Diss. Universität Paderborn)

Shaker Verlag  
Aachen 2003

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

*Dyck, Alexander:*

Entwicklung von Membranmaterialien auf Basis aromatischer sulfonierter  
Polymere und deren Charakterisierung für die Anwendung in Direkt-Methanol-  
Brennstoffzellen / Alexander Dyck.

Aachen : Shaker, 2003

(TC-Schriftenreihe ; Bd. 14)

Zugl.: Paderborn, Univ., Diss., 2002

ISBN 3-8322-1150-0

Copyright Shaker Verlag 2003

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen  
oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungs-  
anlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 3-8322-1150-0

ISSN 1433-6499

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • eMail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Warnecke von der Universität Paderborn für die Übernahme des Erstgutachtens, der externen Betreuung dieser Dissertation und Aufnahme in seinem Arbeitskreis, sowie die vielen hilfreichen Anregungen und seine stete Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. D. Paul danke ich für die Übernahme des Korreferates und zusammen mit Herrn Dr. K.-V. Peinemann für die interessante Aufgabenstellung und die freundliche Integration in das Projekt Brennstoffzelle. Viele Anregungen und Diskussionen sind als wichtige Unterstützung in diese Arbeit eingeflossen. Bedanken möchte ich mich bei dem gesamten Projektteam unter Leitung von Frau Dr. Suzana P. Nunes und Herrn Dr. Detlev Fritsch, das mir zu jeder Zeit mit Rat und Tat zur Seite stand. Ebenso gilt meine Anerkennung allen die mich messtechnisch bei meiner Arbeit unterstützt haben.

Für die Unterstützung bei den externen Messungen der Impedanz bei Celanese Ventures GmbH danke ich Herrn Dr. Baurmeister und Herrn Kilian Brehl. Bei den Messungen in der Brennstoffzelle bei der DLR war Frau Birgit Staben, geb. Schulte meine allumfassende Unterstützung. Im weiteren bin ich allen sehr verbunden, die mich bei dieser Arbeit tatkräftig unterstützend begleitet haben, insbesondere Hugo, Sabine, Bastian, Maren, Thorsten, Simone, Hendrik und Michael.



---

# Inhalts- und Abkürzungsverzeichnis

## Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einführung</b>	<b>1</b>
1.1 Einleitung	1
1.2 Zielsetzung	3
<b>2 Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1 Brennstoffzellen	5
2.1.1 Historisches	5
2.1.2 Beschreibung der Brennstoffzelle	7
2.1.3 Wirkungsgrad	8
2.1.4 Brennstoffzellentypen	10
2.1.5 Polymerelektrolytbrennstoffzelle	12
2.1.6 Direkt-Methanol-Brennstoffzelle	15
2.2 Energieträger im Vergleich	21
2.3 Membranen	24
2.3.1 Polymermembranen	24
2.3.2 Hochtemperaturbeständige Kunststoffe	25
2.3.3 Sulfonierung von Polymeren	28
2.3.4 Protonenleitung	30
2.3.5 Entwicklungsstand verschiedener Membranen für Brennstoffzellen	31
<b>3 Materialien und Methoden</b>	<b>33</b>
3.1 Ausgangsverbindungen und Chemikalien	33
3.2 Instrumentelle Analytik	34
3.2.1 Thermogravimetrische Analyse	34
3.2.2 Dynamische-Differenz-Kalorimetrie	34
3.2.3 Infrarotspektroskopie	34
3.2.4 Kernresonanzspektroskopie	35
3.2.5 Rasterelektronenmikroskopie	36

3.2.6	Gelpermeationschromatographie	37
3.2.7	Elementaranalysen	38
3.2.8	Quellung	38
3.2.9	Druckanstiegsanlage	39
3.2.10	Pervaporation zur Messung transmembraner Flüsse	42
3.2.11	Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit	44
3.2.12	Versuche in der Brennstoffzelle	48
<b>4</b>	<b>Entwicklung der Polymerelektrolyten und Membranen</b>	<b>53</b>
<b>4.1</b>	<b>Herstellung von Polymeren für Protonenaustauschermembranen</b>	<b>53</b>
4.1.1	Anforderungen an die Protonenaustauschermembranen	53
4.1.2	Schwefeltrioxid als Sulfonierungsreagenz	53
4.1.3	Sulfonierung von PPS	54
4.1.4	Sulfonierung von PPSU mit Schwefeltrioxid	56
4.1.5	Sulfonierung von PPSU mit Trimethylsilylchlorsulfonsäure	66
<b>4.2</b>	<b>Vergleichende Charakterisierung der Polymere</b>	<b>71</b>
4.2.1	Dynamische-Differenz-Kalorimetrie	71
4.2.2	Kernresonanzspektroskopie	71
4.2.3	Bestimmung des Sulfonierungsgrads durch Titration der freien Säure	73
4.2.4	Elementaranalyse	73
4.2.5	Infrarotspektroskopie	74
4.2.6	Vergleich der Messungen zur Bestimmung des Sulfonierungsgrads	77
4.2.7	Quellung	77
<b>4.3</b>	<b>Mikrostrukturierte Membranen</b>	<b>78</b>
4.3.1	Membranherstellung aus einer Lösung von Polymer mit Schwefelsäure	78
4.3.2	Herstellung von Polymerblends mit hoch sulfoniertem PPSU	80
4.3.3	Sulfonierung von PPS-Vlies mit Schwefeltrioxid über die Gasphase	81
4.3.4	Membranherstellung mit sulfoniertem PPSU durch Vlies stabilisiert	81
<b>4.4</b>	<b>Charakterisierung von Membranen</b>	<b>82</b>
4.4.1	Messung transmembraner Flüsse mit Pervaporation	82
4.4.2	Messungen transmembraner Flüsse in der Druckanstiegsanlage	83
4.4.3	Stabilitätstests der Polymere gegenüber freien Radikalen	84
4.4.4	Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit mit Impedanzspektroskopie	85

<b>4.5 Nachsulfonierung</b>	<b>87</b>
4.5.1 Nachsulfonierung von sulfoniertem PPSU	88
4.5.2 Nachsulfonierung von sulfoniertem PEK	90
<b>4.6 Elektrodenbeschichtung</b>	<b>94</b>
<b>4.7 Versuche in der Brennstoffzelle</b>	<b>99</b>
4.7.1 Bedeutung der Messergebnisse aus der DMFC	99
4.7.2 Ergebnisse aus dem DMFC-Teststand	101
<b>5 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>107</b>
<b>5.1 Zusammenfassung</b>	<b>107</b>
<b>5.2 Ausblick</b>	<b>109</b>
<b>6 Experimenteller Teil</b>	<b>110</b>
<b>6.1 Versuchsbeschreibungen</b>	<b>110</b>
6.1.1 Sulfonierung von PPS mit Chlorsulfonsäure	110
6.1.2 Sulfonierung von PPS mit Oleum	111
6.1.3 Sulfonierung von PPS mit Trimethylsilyl-Chlorsulfonsäure	111
6.1.4 Sulfonierung von PPS mit geschmolzenem Schwefeltrioxid	112
6.1.5 Herstellung von Lösungen aus Schwefeltrioxid und Dichlormethan	112
6.1.6 Sulfonierung von PPS mit gelöstem Schwefeltrioxid	112
6.1.7 Sulfonierung von PPSU mit gelöstem Schwefeltrioxid	113
6.1.8 Sulfonierung von Vlies aus PPS	114
6.1.9 Sulfonierung von PPSU mit geschmolzenem Schwefeltrioxid	115
6.1.10 Sulfonierung von PPSU mit Trimethylsilylchlorsulfonsäure	117
<b>6.2 Nachbehandlung</b>	<b>119</b>
6.2.1 Dialyse von hoch sulfoniertem PPSU	119
6.2.2 Herstellung freitragender Polymermembranen	119
6.2.3 Vernetzende Nachsulfonierung mit gelöstem Schwefeltrioxid	120
<b>7 Literaturverzeichnis</b>	<b>127</b>

## Abkürzungsverzeichnis

### Erläuterung häufig verwendeter Abkürzungen

Abb.	Abbildung
AFC	Alkalische Brennstoffzelle (Alkaline Fuel Cell)
asym.	asymmetrisch
BSE	Rückstreuелеktronen (eng. Back Scattering Electrons)
BZ	Brennstoffzelle
CNLS-Fit	Complex-Nonlinear-Least-Square-Fit
DIN	Deutsche Norm vom Deutschen Institut für Normung e.V.
DMAC	Dimethylacetamid
DMF	Dimethylformamid
DMFC	Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (Direct Methanol Fuel Cell)
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Dynamische-Differenz-Kalorimetrie (differential scanning Calorimetry)
EA	Elementaranalyse
Gl.	Gleichung
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
H-PEK	sulfoniertes Polyetherketon
H-PPS	sulfoniertes Polyphenylensulfid
H-PPSU	sulfoniertes Polyphenylsulfon
IEC	Ionenaustausch-Kapazität (Ion-Exchange-Capacity)
Inc.	eingetragene Kapitalgesellschaft der USA (Incorporated Company)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MCFC	Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (Molten Carbonate Fuel Cell)
MEA	Membran-Elektroden-Einheit (membrane electrode assembly)
MeOH	Methanol
N117	NAFION® Membran vom Typ 117 von DuPONT
PAFC	Phosphorsäure-Brennstoffzelle (Phosphoric Acid Fuel Cell)
PEK	Polyetherketon
PES	Polyethersulfon
PEMFC	Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle
PLC	Public Limited Company (entspricht einer AG in Deutschland)

PPS	Polyphenylensulfid
PPSU	Polyphenylsulfon
PS	Polystyrol
PTFE	Polytetrafluorethylen
REM	Rasterelektronenmikroskop
RI	Brechungsindex (refraction index)
RT	Raumtemperatur
SOFC	Festelektrolyt-Brennstoffzelle (Solid Oxide Fuel Cell)
SE	Sekundärelektronen
SG	Sulfonierungsgrad
sym.	symmetrisch
Tab.	Tabelle
TGA	thermogravimetrische Analyse
VE-Wasser	voll entsalztes Wasser
Vol.-%	Volumenprozent
w/w	Massenanteil

### Griechische Symbole

Symbole	Einheit	Bedeutung
$\alpha$	[-]	Selektivität
$\delta$	[ppm]	parts per million
$\Delta$	[-]	Differenz
$\varepsilon$	[%]	Porosität
$\lambda$	[nm]	Wellenlänge
$\pi$	[-]	Pi (mathematische Konstante) 3,145
$\eta$	[Pa s]	Dynamische Viskosität
$\eta_{red}$	[mL/g]	Viskositätserhöhung bezogen auf die Konzentration
$\rho$	[g/cm <sup>3</sup> ]	Dichte
$\sigma$	[S/cm]	Spezifischer Widerstand

Symbole

Symbole	Einheit	Bedeutung
$A$	$[m^2]$	Fläche
$c$	$[mol/m^3]$	molare Konzentration
$D$	$[m]$	Poren- oder Kapillardurchmesser
$D$	$[\mu m, mil]$	Dicke von Membranen
$D$	$[m^2/s]$	Diffusionskoeffizient
$\Delta E_A$	$[J/mol]$	molare Aktivierungsenergie
$G$	$[m/s^2]$	Erdbeschleunigung = $9,81 m/s^2$
$G$	$[J/mol]$	freie Energie
$\Delta G^*$	$[J/mol]$	freie Energiedifferenz
$J$	$[m_n^3/(m^2 h)]$	Gasfluss
$J$	$[m^3 m^{-2} s^{-1} Pa^{-1}]$	Permeabilität
$k$	$[-]$	Gerätekonstante des Viskosimeters
$m$	$[g]$	Masse
$M$	$[-]$	Vergrößerungsfaktor des REM-Bildes
$M$	$[g/mol]$	Molmasse
$M_w$	$[g/mol]$	Molmasse im Massenmittel
$M_n$	$[g/mol]$	Molmasse im Zahlenmittel
$N$	$[mol]$	Stoffmenge
$P$	$[Pa]$ oder $[bar]$	Druck
$P$	$[m^2 s^{-1} Pa^{-1}]$	Permeabilitätskoeffizient
$R$	$[J mol^{-1} K^{-1}]$	allgemeine Gaskonstante = $8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
$t$	$[s, h, d, a]$	Zeit in Sekunden, Stunden, Tagen oder Jahren
$T$	$[K]$ oder $[^{\circ}C]$	Temperatur absolut in Kelvin oder in Grad Celsius
$V$	$[m^3, cm^3, NmL]$	Volumen bzw. Normvolumen
$\dot{V}$	$[m^3/s]$	Volumenstrom
$w$	$[-]$	Massenbruch
$x_i$	$[-]$	Molenbruch der Komponente $i$