



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 101 48 131 B4 2010.07.01**

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **101 48 131.4**
(22) Anmeldetag: **28.09.2001**
(43) Offenlegungstag: **08.05.2003**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **01.07.2010**

(51) Int Cl.⁸: **C08J 5/22 (2006.01)**
C08G 75/20 (2006.01)
B01D 71/82 (2006.01)
H01M 8/02 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
**GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH,
21502 Geesthacht, DE**

(74) Vertreter:
**Patentanwälte Seemann & Partner, 20095
Hamburg**

(72) Erfinder:
**Jakoby, Kai, 40237 Düsseldorf, DE; Nunes, Suzana
Pereira, 21502 Geesthacht, DE; Peinemann,
Klaus-Victor, 21502 Geesthacht, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE	199 09 028	A1
US	40 08 191	A
EP	09 13 422	A2
WO	01 70 858	A2

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung eines Polymers, Polymer und protonenleitfähige Membran für elektrochemische Anwendungen**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung eines Polymers auf Basis eines aromatische Ringe aufweisenden Basispolymers, bei dem es sich nicht um ein Vinylpolymer handelt, wobei das Polymer Phosphonsäure-Gruppen aufweist, die kovalent direkt und somit ohne eine Spacer-Gruppe an die aromatischen Ringe des Basispolymers gebunden sind, mit den folgenden Verfahrensschritten:

- a) das Basispolymer wird bromiert oder iodiert,
- b) das in Stufe a) erhaltene bromierte oder iodierte Polymer wird mit Phosphonsäureestern und/oder Phosphorigsäureestern in Anwesenheit eines Übergangsmetallkatalysators umgesetzt,
- c) das in Stufe b) erhaltene Polymer wird hydrolysiert, wobei das Polymer zusätzlich Sulfonsäure-Gruppen aufweist oder dadurch modifiziert ist.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Polymers auf Basis eines aromatische Ringe aufweisenden Basispolymers, ein entsprechendes Polymer, eine entsprechende protonenleitfähige Membran für elektrochemische Anwendungen und eine Verwendung dieser Membran in einer Brennstoffzelle.

[0002] Brennstoffzellen gelten als zukunftsweisende emissionsarme Alternative zu konventionellen Energiegewinnungsverfahren. Für mobile Anwendungen ist die Polymerelektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (PEM) von besonderem Interesse. Eine protonenleitende Polymerelektrolyt-Membran ist die zentrale Komponente in diesem Brennstoffzellentyp. Nafion[®], bei dem es sich um ein von DuPont hergestelltes perfluoriertes Polymer mit Sulfonsäure-Seitengruppen handelt, und ähnliche Produkte von Asahi sind noch immer die marktbeherrschenden Membranmaterialien für diesen Anwendungszweck.

[0003] Es gibt zahlreiche Untersuchungen zur Verwendung anderer Polymere als Membranmaterialien in Brennstoffzellen. Bei diesen Polymeren handelt es sich allerdings fast ausschließlich um sulfonierte Materialien, deren Protonenleitfähigkeit auf Sulfonsäure-Gruppen zurückzuführen ist.

[0004] In einer neueren Veröffentlichung (M. Yamabe, K. Akiyama, Y. Akatsuka, M. Kato., „Novel phosphonated perfluorocarbon polymers“, Eur. Polym. J. 36 (2000) 1035–41) wird die Synthese von perfluorierten Polymeren mit Phosphonsäure-Seitengruppen, ausgehend von perfluorovinyl-oxo-substituierten Phosphonsäuren als Monomere, beschrieben, die dann mit Tetrafluoroethylen und Perfluorpropylvinylether copolymerisiert werden. Die Verwendung derartiger Polymere in Brennstoffzellen ist in der US-A 6 087 032 beschrieben.

[0005] Weitere Brennstoffzellenmembranen aus Polymeren mit Phosphonsäure-Seitengruppen sind beispielsweise in der US-A 5 422 411 beschrieben. Diese bekannten Polymere werden durch radikalische Homo- und Copolymerisation von α,β,β -Trifluorstyrol-4-phosphonsäureestern und anschließende Esterhydrolyse hergestellt. Bei dem erhaltenen Produkt handelt es sich um ein Polystyrol mit perfluorierter Hauptkette, das an den Phenylringen mit Phosphonsäure-Gruppen funktionalisiert ist.

[0006] Weitere Polymere zur Anwendung in Brennstoffzellen sind in der US-A 5 679 482 beschrieben. Es handelt sich dabei um fluorfreie Styrol-Copolymere mit einer gemischten Funktionalisierung aus Sulfonsäure- und Phosphonsäure-Gruppen. Dort sind primär SEBS-Copolymere beschrieben, deren Styrol-Einheiten durch Umsetzung mit $\text{ClCH}_2\text{PO}(\text{OR})_2$

phosphoniert werden können. In dem Produkt sind die Phosphonsäure-Gruppen dann nicht unmittelbar, sondern über eine Methylen-Einheit an die aromatischen Ringe gebunden.

[0007] Auch die US-A 4 605 685 befasst sich mit der Phosphonierung von Vinylpolymeren, die jedoch zur Entwicklung von Kationenaustauscher-Membranen verwendet werden. Die Phosphonierung von Polybenzimidazol ist in der US-A 5 599 639 beschrieben; dabei wird Lithiumhydrid mit $\text{BrCF}_2\text{PO}(\text{OR})_2$ umgesetzt. Bei dem erhaltenen Produkt sind die Phosphonsäure-Gruppen kovalent über CF_2 -Einheiten an Stickstoffatome der Imidazolringe gebunden.

[0008] Die ersten Untersuchungen zur Verwendung phosphonierter Polymere in Brennstoffzellen wurden von Cabasso (X. Xu, I. Cabasso, „Preliminary Study of Phosphonate Ion Exchange Membranes for PEM Fuel Cells“, Polym. Mat. Sci. Eng. 68 (1993) 120–1) veröffentlicht. Zur Membranherstellung wurde dabei ein phosphoniertes Polyphenylenoxid sowie daraus erzeugte Polymerblends eingesetzt. Auch bei diesem Polymer, dessen Synthese in der US-A 4 073 754 beschrieben ist, sind die Phosphonsäure-Gruppen durch Methyleinheiten von den aromatischen Ringen der Polymerhauptkette getrennt. Diese Alkyl-Spacer setzen die chemische Stabilität der Materialien gegenüber Oxidationsmitteln herab und beeinträchtigen somit die Langzeitstabilität der Membranen im Brennstoffzellenbetrieb.

[0009] Ein wesentlicher Nachteil der eingangs genannten, perfluorierten Materialien, wie z. B. Nafion[®] ist der hohe Preis dieser Materialien. Durch die Verwendung fluorfreier aromatischer Polymere könnte es vielleicht möglich sein, die Materialkosten abzusenken, ohne die chemische Stabilität zu beeinträchtigen. In der Literatur finden sich deshalb zahlreiche Untersuchungen zur Sulfonierung von Polysulfonen, Polyetherketonen, Polyetheretherketonen, Polyamiden und Polyphosphazenen. Alle diese Materialien besitzen allerdings zahlreiche Nachteile.

[0010] Eine Gruppe um Miyatake (K. Miyatake, A. S. Hay, „New poly(arylene ether)s with Pendant phosphonic acid groups“, J. Polymer Sci. Part A: Polymer Chemistry, Vol. 39, Issue 21, S. 3770) hat Polymerelektrolyte und Membranen aus bromierten Polyarylethern erzeugt, die in Gegenwart von Diethylphosphit und einem Palladiumkatalysator umgesetzt wurden, wobei die phosphonylierten Polyarylether zur freien Säure hydrolysiert wurden.

[0011] In DE 199 09 028 A1 sind sulfonierte aromatische Polymere und Membranen aus diesen Polymeren beschrieben. Das sulfonierte aromatische Polymer weist eine Grundstruktur mit zweiwertigen aromatischen oder heteroaromatischen Resten auf, bei denen Phosphonylgruppen direkt am Aromaten sub-

stituiert sind.

[0012] Aus DE 42 41 150 C1 ist ein Elektrodenmembran-Verbund aus einem einen Kernbereich bildenden Ionenaustauschermaterial und daran beidseitig kontaktierten Elektroden für Brennstoffzellen oder Elektrolyseure bekannt. Dabei wird vorgeschlagen, dass das ionenleitende Material des Kernbereichs aus in Lösungsmitteln löslichen Polymeren gebildet wird. Die Elektroden sind beidseitig des Kernbereichs in die Oberflächen des Kernbereiches des ionenleitenden Materials integriert. Das Elektrodenmaterial weist dabei eine intensive verklebungsähnliche Anbindung zwischen Katalysator und Membran auf. Als Basismaterial zur Herstellung des Elektrodenmembran-Verbundes kommen Homopolymere, Copolymere oder Gemische hiervon zum Einsatz, die mit geeigneten Lösemitteln als viskose Lösungen erhalten werden können. Hierzu zählen auch geeignete flüssige Monomere als Lösungsmittel, etwa Styrol. Zumindest eine Monomereinheit muss einen in Ionen dissoziierbaren Rest enthalten, um eine ausreichende ionische Leitfähigkeit zu gewährleisten. Beispiele solcher Reste sind Phosphonsäure-Gruppen oder Sulfonsäure-Gruppen, die an aromatische Ringe des Polymers gebunden sein können.

[0013] In WO 00/22684 A2 ist eine Komposit-Festpolymer-Elektrolyt-Membran offenbart, die ein poröses Substrat aufweist, das bis zu 100°C thermisch stabil ist. Das poröse Substrat ist mit einem ionenleitenden Material durchsetzt, das ein sulfoniertes, phosphoniertes oder carboxyliertes aromatisches Polymer aufweist.

[0014] Es sind zwar schon Verfahren zur direkten Phosphonierung aromatischer Ringe bekannt, die sich jedoch bei einer polymeranalogen Ausführung als unzuverlässig erwiesen. Beispielsweise stellt die Friedel-Crafts-Reaktion mit PCl_3 und AlCl_3 den einfachsten und kostengünstigsten Weg zur direkten aromatischen Phosphonierung dar. Es ist jedoch bekannt (M. Hartmann, U. Ch. Hipler, H. Carlsohn, „Synthese von Styrencopolymeren ungesättigter Phosphonsäuren“, Acta Polymerica 31 (1980) 165–8), dass diese Reaktion am Polymer aufgrund der Trifunktionalität von PCl_3 fast ausschließlich zu vernetzten Produkten führt.

[0015] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung eines Arylpolymeres mit Phosphonsäure-Seitengruppen und ein entsprechendes Polymer bereitzustellen, das zur Herstellung verbesserter, protonenleitfähiger Membranen eingesetzt werden kann. Aufgabe der Erfindung ist ferner die Bereitstellung und Verwendung einer entsprechenden Membran.

[0016] Gelöst werden diese Aufgaben durch die Lehren der Ansprüche.

[0017] Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Polymers und der erfindungsgemäßen Membran wurde ein dreistufiges Verfahren zur Phosphonierung entwickelt. Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines Polymers auf Basis eines aromatische Ringe aufweisenden Basispolymers, bei dem es sich nicht um ein Vinylpolymer handelt, wobei das Polymer Phosphonsäure-Gruppen aufweist, die kovalent direkt und somit ohne eine Spacer-Gruppe an die aromatischen Ringe des Basispolymers gebunden sind, umfasst die folgenden Verfahrensschritte:

- a) das Basispolymer wird bromiert oder iodiert,
- b) das in Stufe a) erhaltene bromierte oder iodierete Polymer wird mit Phosphonsäureestern und/oder Phosphorigsäureestern in Anwesenheit eines Übergangsmetallkatalysators umgesetzt,
- c) das in Stufe b) erhaltene Polymer wird hydrolysiert, wobei das Polymer zusätzliche Sulfonsäure-Gruppen aufweist oder dadurch modifiziert ist.

[0018] Die in Schritt b) resultierenden polymeren Arylphosphonsäureester werden in der Stufe c) zur freien Phosphonsäure hydrolysiert. Die so erhaltenen Produkte sind löslich in vielen polaren organischen Lösemitteln, aber unlöslich in Methanol und Wasser. Die Produkte lassen sich aus der Lösung zu mechanisch und thermisch stabilen Filmen verarbeiten, die als Membranen Anwendung finden können.

[0019] Bei dem Basispolymer handelt es sich vorzugsweise um ein Polymer aus der Klasse der Polysulfone, der Polyethersulfone, der Polyetherketone, der Polyetheretherketone, der Polyarylenoxide, der Polyarylsulfide, der Polyimide, der Polybenzimidazole, der Polyoxadiazole, der Polytriazole und der Polyphosphazene.

[0020] Zudem hat es sich als vorteilhaft erwiesen, bei der beschriebenen Umsetzung ein Lösemittel einzusetzen.

[0021] Durch den Einsatz der erfindungsgemäßen phosphonierten Polymere kann die thermische Stabilität der daraus erhaltenen Brennstoffzellen-Membranen verbessert werden, so dass die Betriebstemperatur von PEM-Brennstoffzellen erhöht werden kann.

[0022] Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe wird auch gelöst durch ein Polymer auf Basis eines aromatische Ringe aufweisenden Basispolymers, bei dem es sich nicht um ein Vinylpolymer handelt, wobei das Polymer Phosphonsäure-Gruppen aufweist, die kovalent direkt und somit ohne eine Spacer-Gruppe an die aromatischen Ringe des Basispolymers gebunden sind, erhältlich durch das zuvor beschriebene erfindungsgemäße Verfahren, wobei das Polymer zusätzliche Sulfonsäure-Gruppen aufweist oder dadurch modifiziert ist.

[0023] Erfindungsgemäß ist auch eine protonenleit-

fähige Membran für elektrochemische Anwendungen, insbesondere für Brennstoffzellen, wobei die Membran aus dem erfindungsgemäßen Polymer in Form eines Polymerfilmes hergestellt ist.

[0024] Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe wird weiter durch die Verwendung einer entsprechenden erfindungsgemäßen Membran in einer Brennstoffzelle gelöst.

[0025] Bei der erfindungsgemäßen Membran kommt ein Polymer auf Basis eines aromatische Ringe aufweisenden Basispolymers zum Einsatz, bei dem es sich jedoch nicht um ein Vinylpolymer handelt. Dieses Polymer, das auch als Arylpolymer bezeichnet werden kann, wird phosphoniert, und zwar derart, dass die Phosphonsäure-Gruppen kovalent direkt an die aromatischen Ringe des Basispolymers gebunden sind. Mit anderen Worten, es existieren keine Spacer-Gruppen, wie das bei den bisher bekannten phosphonierten Membranen bzw. Polymeren der Fall war. Das Phosphonsäure-Gruppen aufweisende Polymer weist zusätzliche Sulfonsäure-Gruppen auf bzw. ist dadurch modifiziert.

[0026] Im Folgenden wird die Herstellung einer nicht erfindungsgemäßen phosphonierten Polysulfon-Membran beschrieben.

Beispiel 1

Bromierung von Radel Polysulfon

[0027] Die Bromierung erfolgte nach dem in der US-A 4 999 415 beschriebenen Verfahren. Der Bromanteil im bromierten Polymer wurde durch Elementaranalyse bestimmt. Die Zusammensetzung des Produktes entsprach der Summenformel $C_{24}H_{14}SO_4Br_2$. Der Substitutionsgrad betrug 200% (pro Repetiereinheit des Polymeren).

Beispiel 2

Phosphonierung des dibromierten Radel Polysulfons (RBr) aus Beispiel 1

[0028] Eine Lösung von 10,0 g RBr in einer Mischung aus 50 ml 1,2-Dichlorbenzol, 20 ml Diethylphosphit und 5 ml Triethylamin wurde unter Argon-Atmosphäre zu einer auf 90°C erhitzten Lösung von 0,3 g $Pd(PPh_3)_4$ in einer Mischung aus 50 ml 1,2-Dichlorbenzol, 20 ml Diethylphosphit und 5 ml Triethylamin getropft. Die Reaktionsmischung wurde dann 96 h lang unter Lichtausschluss auf 130°C erhitzt. Im Laufe dieser Zeit wurden weitere 0,3 g $Pd(PPh_3)_4$, 40 ml Diethylphosphit und 10 ml Triethylamin sukzessive zugegeben. Nach 96 h wurde das Polymer in Methanol ausgefällt, in Chloroform aufgenommen und in Methanol erneut ausgefällt. Nach Trocknung im Vakuum wurden 8,0 g Produkt erhalten. Der Gehalt an

Phosphonsäureester-Gruppen wurde durch 1H -NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse bestimmt. Es ergab sich übereinstimmend ein Substitutionsgrad von 58% pro Repetiereinheit des Polymeren.

Beispiel 3

Phosphonierung des dibromierten Radel Polysulfons (RBr) aus Beispiel 1

[0029] Der Reaktionsansatz aus Beispiel 2 wurde wiederholt. Anstelle des $Pd(PPh_3)_4$ wurden 0,3 g $Pd_2(dba)_3$ $CHCl_3$ (dba = Dibenzylidenacetone) als Katalysator eingesetzt. Die Reaktionsmischung wurde 96 h lang auf 120°C erhitzt. Im Laufe dieser Zeit wurde weitere 0,2 g Katalysator, 70 ml Diethylphosphit und 10 ml Triethylamin sukzessive zugegeben. Es wurden 8,5 g Produkt erhalten. Durch 1H -NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse wurde bestimmt, dass der Substitutionsgrad an Phosphonsäureester-Gruppen im Produkt 77% pro Repetiereinheit des Polymeren betrug.

Beispiel 4

Phosphonierung des dibromierten Radel Polysulfons (RBr) aus Beispiel 1

[0030] Eine Lösung von 10,0 g RBr und 0,3 g $Pd_2(dba)_3$ $CHCl_3$ in einer Mischung aus 30 ml Diphenylether, 60 ml Diethylphosphit und 5 ml Triethylamin wurde unter Argon-Atmosphäre zunächst 1 h lang auf 90°C, dann 96 h lang auf 120°C erhitzt. Im Laufe dieser Zeit wurden weitere 0,2 g Katalysator, 40 ml Diethylphosphit und 15 ml Triethylamin sukzessive zugegeben. Nach 96 h wurde das Polymer in Methanol ausgefällt, in Chloroform aufgenommen und in Methanol erneut ausgefällt. Nach Trocknung im Vakuum wurden 9,5 g Produkt erhalten.

[0031] Der Gehalt an Phosphonsäureester-Gruppen wurde durch 1H -NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse bestimmt. Es ergab sich übereinstimmend ein Substitutionsgrad von 88% pro Repetiereinheit des Polymeren.

Beispiel 5

Hydrolyse der polymeren Phosphonsäureester aus den Beispielen 2–4

[0032] Das phosphonierte RBr aus den Beispielen 2–4 wurde in 48%iger Bromwasserstoffsäure suspendiert und 24 h lang unter Rückfluss erhitzt.

[0033] Anschließend wurde das Polymer abfiltriert und gründlich mit Wasser gewaschen. Durch 1H -NMR-Spektroskopie ließen sich in dem Produkt keine intakten Phosphonsäureester-Gruppen mehr

nachweisen. Bei dem hydrolysierten Produkt aus Beispiel 4 entsprach der Gehalt an freien Phosphonsäuren somit einer Ionenaustauscherkapazität von 1,6 mmol/g. Die getrockneten Produkte waren nach Zugabe von 5% konzentrischer Salzsäure leicht löslich in Dimethylacetamid. Aus diesen Lösungen konnten mechanisch und thermisch stabile Polymerfilme hergestellt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Polymers auf Basis eines aromatische Ringe aufweisenden Basispolymers, bei dem es sich nicht um ein Vinylpolymer handelt, wobei das Polymer Phosphonsäure-Gruppen aufweist, die kovalent direkt und somit ohne eine Spacer-Gruppe an die aromatischen Ringe des Basispolymers gebunden sind, mit den folgenden Verfahrensschritten:

- a) das Basispolymer wird bromiert oder iodiert,
- b) das in Stufe a) erhaltene bromierte oder iodierte Polymer wird mit Phosphonsäureestern und/oder Phosphorigsäureestern in Anwesenheit eines Übergangsmetallkatalysators umgesetzt,
- c) das in Stufe b) erhaltene Polymer wird hydrolysiert, wobei das Polymer zusätzlich Sulfonsäure-Gruppen aufweist oder dadurch modifiziert ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Basispolymer um ein Polymer aus der Klasse der Polysulfone, der Polyethersulfone, der Polyetherketone, der Polyetheretherketone, der Polyarylenoxide, der Polyarylensulfide, der Polyimide, der Polybenzimidazole, der Polyoxadiazole, der Polytriazole und der Polyphosphazene handelt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Verfahrensschritte a), b) und c) in einem Lösungsmittel durchgeführt werden.

4. Polymer auf Basis eines aromatische Ringe aufweisenden Basispolymers, bei dem es sich nicht um ein Vinylpolymer handelt, wobei das Polymer Phosphonsäure-Gruppen aufweist, die kovalent direkt und somit ohne eine Spacer-Gruppe an die aromatischen Ringe des Basispolymers gebunden sind, erhältlich durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Polymer zusätzlich Sulfonsäure-Gruppen aufweist oder dadurch modifiziert ist.

5. Protonenleitfähige Membran für elektrochemische Anwendungen, insbesondere für Brennstoffzellen, wobei die Membran aus einem Polymer nach Anspruch 4 in Form eines Polymerfilmes hergestellt ist.

6. Verwendung einer Membran nach Anspruch 5 in einer Brennstoffzelle.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen