



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 07 614 T2** 2007.08.16

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 494 307 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 07 614.9**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 425 429.2**

(96) Europäischer Anmeldetag: **30.06.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **05.01.2005**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **16.08.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **16.08.2007**

(51) Int Cl.⁸: **H01M 8/10 (2006.01)**

C08J 5/22 (2006.01)

B01D 71/28 (2006.01)

(73) Patentinhaber:

**STMicroelectronics S.r.l., Agrate Brianza,
Mailand/Milano, IT**

(74) Vertreter:

Klunker, Schmitt-Nilson, Hirsch, 80797 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT

(72) Erfinder:

**Napolitano, Teresa, 80030 Cimitile (Napoli), IT;
Coffa, Salvatore, 95030 Tremestieri Etneo
(Catania), IT; Mensitieri, Giuseppe, 80132 Napoli,
IT; Borriello, Anna, 80055 Portici (Napoli), IT;
Nicolais, Luigi, 80056 Ercolano (Napoli), IT**

(54) Bezeichnung: **Polyelektrolytmembran, Verfahren zur Produktion und Brennstoffzelle enthaltend diese Poly-
elektrolytmembran**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Anwendungsgebiet

[0001] In allgemeiner Hinsicht betrifft die vorliegende Erfindung eine Polyelektrolytmembran für elektrochemische Anwendungen, insbesondere für Brennstoffzellen.

[0002] Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung eine Polyelektrolytmembran für die obigen Anwendungen, die hergestellt werden kann, indem man den Polyelektrolyten zu einem Film formt.

[0003] Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der obigen Polyelektrolytmembran sowie eine Brennstoffzelle, die die Polyelektrolytmembran verwendet.

Stand der Technik

[0004] In den letzten Jahren wurde im Hinblick auf Umweltprobleme neuen Energietechniken Aufmerksamkeit gewidmet. Eine Beachtenswerte der neuen Energietechniken ist eine Brennstoffzelle. Die Brennstoffzelle wandelt eine chemische Energie in eine elektrische Energie um, indem sie Wasserstoff mit Sauerstoff elektrochemisch zur Reaktion bringt, und weist eine hohe Energieeffizienz auf. Konventionelle Brennstoffzellen wurden entsprechend der Art der verwendeten Elektrolyten in Brennstoffzellen vom Phosphorsäure-Typ, Brennstoffzellen vom geschmolzenen Carbonat-Typ, Brennstoffzellen vom Festoxid-Typ, Brennstoffzellen vom Festpolymer-Typ, etc., eingeteilt. Als Wasserstoffquellen für die Brennstoffzellen wurden Methanol, Naturgase und dergleichen, die in den Brennstoffzellen zu Wasserstoff umgewandelt oder reformiert werden, verwendet. Unter diesen Brennstoffzellen haben die Brennstoffzellen vom Festpolymer-Typ, die eine Polyelektrolytmembran (hochpolymere Ionenaustauschermembran) als einen Elektrolyten verwenden, einen einfachen Aufbau und sind leicht zu warten, und daher wird erwartet, dass sie besonders auf dem Gebiet der Kraftfahrzeuge angewendet werden.

[0005] Die Hauptfunktion der Membran in der Brennstoffzelle ist, Protonen von der Anode, wo die Protonen durch Zersetzung von Wasserstoffgas gebildet werden, zu der Kathode, wo die Protonen mit Sauerstoffgas und Elektronen unter Bildung von Wasser reagieren, zu transportieren (siehe [Fig. 1](#)).

[0006] Außerdem sollte die Membran eine Gassperre schaffen und die Elektroden physisch trennen. Um diese Funktionen zu erfüllen, sollte die Membran aus einem Polymer hergestellt werden, das eine hervorragende mechanische, thermische, hydrolytische, Oxidations- und Reduktionsstabilität hat. Diese hohen Anforderungen erfordern die Verwendung sehr stabiler Polymere, was normalerweise die Auswahl an Materialien begrenzt.

[0007] Zur Zeit sind Membranen vom Nafion[®]-Typ, die von DuPont erhältlich sind, oder dergleichen, die bekanntesten Materialien auf dem Markt.

[0008] Membranen vom Nafion[®]-Typ enthalten perfluorierte Harze mit einer Perfluoralkyl-Seitenkette und einer Perfluoralkylether-Seitenkette mit einer Sulfonsäuregruppe an ihrem Ende. Obwohl derartige Membranen viele der oben beschriebenen Erfordernisse erfüllen, zeigen sie noch einige Nachteile. Zu diesen Nachteilen gehören hauptsächlich hohe Kosten der Materialien, die die Membranen bilden. Außerdem zeigen die Membranen unannehmbare Methanol-Durchtritts- und Wassertransport-Raten und haben völlig unzulängliche Eigenschaften oberhalb 100°C, einem wichtigen sich ergebenden Zustand, für den die Membranen verwendet werden.

[0009] Eine kürzliche Entwicklung auf dem Gebiet der protonenleitenden Polymermembranen wird durch die Sulfonierung von ataktischem und syndiotaktischem Polystyrol repräsentiert. Carretta et al. [J. Membr. Sci., 166, S. 189–197, (2000)] haben handelsübliches unvernetztes ataktisches Polystyrol in verschiedenen Ausmaßen teilweise sulfoniert, wobei sie eine homogene Verteilung der Sulfonsäuregruppen in dem Polymer erhielten. Da die sich ergebenden Materialien unvernetzt sind, wurden durch Verdampfungs gießen (evaporation casting) aus geeigneten Lösungsmitteln leicht Membranen hoher Qualität erhalten. Der Sulfonierungsgrad wurde sorgfältig eingestellt, um die Protonenleitfähigkeit zu maximieren, während verhindert wird, dass die Membran in Wasser löslich wird. Aus diesen Materialien gegossene Membranen wurden bezüglich der Protonenleitfähigkeit und der Methanol-Durchlässigkeit in dem Temperaturbereich von 20°C bis 60°C untersucht. Es wurde gefunden, dass diese beiden Eigenschaften ansteigen, wenn das Polymer in steigendem Maß sulfoniert wird, mit plötzlichen Sprüngen, die bei einer Konzentration an Sulfonsäuregruppen von etwa 15 Mol-% auftre-

ten. Die am umfassendsten sulfonierte Membran zeigte eine Leitfähigkeit gleich derjenigen von Nafion. Sie haben für einen Sulfonierungsgrad von 20% eine Leitfähigkeit von $5 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, sehr nahe an derjenigen des Nafions[®], gemessen.

[0010] EP 1 179 550 offenbart die Herstellung einer Polyelektrolytmembran für Brennstoffzellen, in der der Polyelektrolyt mindestens ein Styrol-Polymer mit einer syndiotaktischen Konfiguration (s-PS) als wesentlichen Bestandteil aufweist. Das s-PS kann Ionenaustauschergruppen enthalten oder nicht. Dementsprechend wird der Polyelektrolyt in zwei Gruppen eingeteilt, d.h. (1) jene Polyelektrolyten, die ein anderes Ionenaustauschergruppen enthaltendes thermoplastisches Harz als s-PS, ein von Ionenaustauschergruppen freies s-PS und, wenn erforderlich, das andere von Ionenaustauschergruppen freie thermoplastische Harz aufweisen; und (2) jene Polyelektrolyten, die ein thermoplastisches Harz, das mindestens ein Ionenaustauschergruppen enthaltendes s-PS enthält und, falls erforderlich, ein von Ionenaustauschergruppen freies thermoplastisches Harz aufweisen. Als die thermoplastischen Harze außer s-PS, die in den Polyelektrolyten (1) und (2) verwendet werden, können irgendwelche geeigneten thermoplastischen Harze ohne besondere Einschränkungen verwendet werden. Die massegemittelte Molekülmasse der Styrol-Polymere ist bevorzugt 10.000 oder höher, bevorzugter 50.000 oder höher. Von diesen Styrol-Polymeren ist syndiotaktisches Polystyrol besonders bevorzugt.

[0011] Die in SPS oder die thermoplastischen Harze außer SPS eingeführten Ionenaustauschergruppen können entweder Kationenaustauschergruppen oder Anionenaustauschergruppen sein. Das Verfahren zur Einführung der Ionenaustauschergruppen in SPS oder die thermoplastischen Harze außer SPS ist nicht in besonderer Weise eingeschränkt, und es können dafür irgendwelche bekannten geeigneten Verfahren verwendet werden. Beispielsweise können die Ionenaustauschergruppen durch Erhitzen des Polymers in konzentrierter Schwefelsäure oder durch zur Reaktion-Bringen des Polymers mit Chlorsulfonsäure in SPS eingeführt werden. Nach der Einführung der Ionenaustauschergruppen wird die Polyelektrolytmembran hergestellt, indem der obige Polyelektrolyt zu einem Film geformt wird. Beispielsweise wird die Polyelektrolytmembran bevorzugt durch ein Lösungsgieß (solution casting)-Verfahren, in dem der im Lösungszustand gehaltene Polyelektrolyt über ein Substrat gegossen wird, um einen Film zu bilden, oder durch ein Schmelzpress- oder Schmelzextrusions-Verfahren, in dem der geschmolzene Polyelektrolyt zu einem Film pressgeformt oder extrusionsgeformt wird, hergestellt.

[0012] Das Verfahren zum Erhalten der obigen Polyelektrolytmembran ist jedoch recht kompliziert und erfordert mehrere Arbeitsschritte aufgrund der Tatsache, dass es notwendig ist, mehrere Wasch-Schritte und Filtration durchzuführen, um das restliche Sulfonierungsreagenz, das zur Sulfonierung des Polymers verwendet wurde, zu entfernen. Dies führt zu einer beträchtlichen Zeitverschwendung und zu höheren Produktionskosten.

[0013] Daher gibt es ein Bedürfnis, eine Polyelektrolytmembran für elektrochemische Anwendungen, insbesondere für kleine Brennstoffzellen, die gute elektrische Leitfähigkeitseigenschaften hat und die mit niedrigeren Kosten und mit einer Verringerung der Arbeitsschritte hergestellt werden kann, bereitzustellen.

Zusammenfassung der Erfindung

[0014] Das der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende technische Problem ist dasjenige des Bereitstellens einer Polyelektrolytmembran für elektrochemische Anwendungen, insbesondere für kleine Brennstoffzellen, die das obige Bedürfnis erfüllt.

[0015] Ein derartiges technisches Problem wird gemäß dem unabhängigen Anspruch 1 gelöst.

[0016] Bei der vorliegenden Erfindung betrifft der Begriff „Clathratform“ das Einschließen von Verbindungen in Hohlräume, bevorzugt regelmäßig beabstandete Nano-Hohlräume, die in der kristallinen Phase von Styrol-Polymeren oder Copolymeren vorliegen, wobei sog. Einschlussverbindungen darin gebildet werden. Im Allgemeinen sind solche Verbindungen Moleküle von Lösungsmitteln, die für die Herstellung von Styrol-Polymeren oder Copolymeren verwendet werden, wie hierin im Folgenden besser erläutert wird.

[0017] Bevorzugt haben die bei der vorliegenden Erfindung verwendeten Styrol-Polymere oder Copolymere eine im Wesentlichen syndiotaktische Konfiguration, werden in einer nanoporösen kristallinen Form und durch Polymerisation von Styrol mit Olefinen, die die Formel $\text{CH}_2=\text{CH-R}$ haben, in der R eine Alkyl-aryl-Gruppe oder eine substituierte Aryl-Gruppe mit von 6 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, oder mit anderen Monomerverbindungen, die ungesättigte Ethylengruppen haben, erhalten.

[0018] Repräsentative und nicht-beschränkende Beispiele für die Styrol-Polymere oder Copolymere sind Po-

ly(p-methylstyrol), Poly(m-methylstyrol), Poly(p-chlorstyrol), Poly(m-chlorstyrol), Poly(chlormethylstyrol), Poly(bromstyrol), Poly(flourstyrol), etc.

[0019] Das am meisten bevorzugte Styrol-Polymer, das bei der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist syndiotaktisches Polystyrol in seiner Clathratform.

[0020] Bevorzugt wird die Polyelektrolytmembran gemäß der Erfindung hergestellt, indem das syndiotaktische Styrol-Polymer oder Copolymer, das in seiner Clathratform erhalten wurde und Ionenaustauschergruppen hat, zu einem Film geformt wird.

[0021] Das mittlere Molekulargewicht des syndiotaktischen Styrol-Polymers oder Copolymers ist nicht in besonderer Weise eingeschränkt. In dem Fall des syndiotaktischen Polystyrols ist es bevorzugt höher als 10.000 und liegt bevorzugt zwischen 100.000 und 1.500.000.

[0022] Bei der vorliegenden Erfindung können die in das syndiotaktische Styrol-Polymer oder Copolymer eingeführten Ionenaustauschergruppen entweder Kationenaustauschergruppen oder Anionenaustauschergruppen sein. Zu Beispielen für die Ionenaustauschergruppen gehören Sulfonsäuregruppen, Carboxylgruppen, Phosphorsäuregruppen, quaternäre Ammoniumsalz-Gruppen, primäre, sekundäre oder tertiäre Amingruppen oder dergleichen. Von diesen Ionenaustauschergruppen ist die Sulfonsäuregruppe besonders bevorzugt.

[0023] Die Erfinder haben Polyelektrolytmembranen aus mehreren syndiotaktischen Styrol-Polymeren und Copolymeren in ihren Clathratformen, insbesondere aus syndiotaktischem Polystyrol in seiner Clathratform, hergestellt und haben nach umfassenden Studien gefunden, dass die Membranen gute elektrische Leitfähigkeit aufweisen, die sie für elektrochemische Eigenschaften, insbesondere für die Herstellung von Brennstoffzellen, geeignet machen.

[0024] Syndiotaktisches Polystyrol (s-PS) ist ein steifes semikristallines Material mit einer Glasübergangstemperatur nahe an 80 bis 90°C und einer hohen Schmelztemperatur nahe an 270°C, und anders als das entsprechende isotaktische Polymer kristallisiert es schnell beim Abkühlen aus der Schmelze. Mehrere strukturelle Studien haben ein sehr komplexes polymorphes Verhalten für dieses Polymer gezeigt. Siehe beispielsweise Y. Chatani, Y. Fujii, Y. Schimane, T. Ijitsu, *Polymer Preprint, Jpn (Eng. Ed.)* 37, E428 (1988); A. Immirzi, F. de Candia, P. Ianneli, V. Vittoria, A. Zambelli, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 9, 761, (1988); V. Vittoria, F. de Candia, P. Ianneli, P.A. Immirzi, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 9, 765, (1988); G. Guerra, V. M. Vitagliano, P. Corradini, E. Albizzati, *Ital. Pat.* 19588, (Feb. 1989) (Himont, Inc.); V. Vittoria, R. Russo, F. de Candia, J. *Macromol. Sci. Phys.* B28, 419 (1989); G. Guerra, V. M. Vitagliano, C. De Rosa, V. Petraccone, P. Corradini, *Macromolecules* 23, 1539 (1990); G. Guerra, C. De Rosa, V. M. Vitagliano, V. Petraccone, P. Corradini, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 29, 265 (1990); G. Guerra, C. De Rosa, V. M. Vitagliano, V. Petraccone, P. Corradini, F. E. Karasz, *Polymer Commun.* 32, 30 (1991); C. De Rosa, G. Guerra, V. Petraccone, P. Corradini, *Polym. J.* 23, 1435 (1991); M. Rapacciuolo, C. De Rosa, G. Guerra, G. Mensitieri, A. Apicella, M. A. Del Nobile, *J. Mat. Sci. Lett.* 10, 1084 (1991); C. De Rosa, M. Rapacciuolo, G. Guerra, V. Petraccone, P. Corradini, *Polymer* 33, 1423 (1992); Y. Chatani, Y. Schimane, Y. Inoue, T. Inagaki, T. Ishioka, T. Ijitsu, t. Yukinari, *Polymer* 33, 488 (1992); O. Greis, Yxu, T. Asano, J. Petermann, *Polymer* 30, 590 (1989); G. Conti, E. Santoro, L. Resconi, G. Zerbi, *Mikrochim. Acta* 1, 297 (1988); R. A. Niquist, *Appl. Spectrosc.* 43, 440 (1989); N. M. Reynolds, J. D. Savage, S. L. Hsu, *Macromolecules* 22, 2867 (1989); M. Kobayashi, T. Nakaoki, N. Ishihara, *Macromolecules* 23, 78 (1990); G. Guerra, P. Musto, F. E. Karasz, W. J. MacKnight, *Makromol. Chem.* 191, 2111 (1990); V. Vittoria, *Polymer Commun.* 31, 263, (1990); A. R. Filho, V. Vittoria, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 11, 199 (1990); N. M Reynolds, S. L. Hsu, *Macromolecules* 23, 3463 (1990); N. M Reynolds, H.D. Stidham, S. L. Hsu, *Macromolecules* 24, 3662 (1991); A. Grassi, P. Longo, G. Guerra, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 10, 687 (1989); M. A. Gomez, A. E. Tonelli, *Macromolecules* 23, 3385 (1990); *ibidem* 24, 3533 (1991); Chatani Y. et al., *Polymer*, 34, 1620–1624 (1993); Chatani Y., Shimane Y., Ijitsu T., Yukinari T., *Polymer*, 34, 1625–1629 (1993); De Rosa C., *Macromolecules*, 29, 8460–8465 (1996); De Rosa C., Guerra G., Petraccone V., Pirozzi B.; *Macromolecules*, 30, 4147–4152 (1997).

[0025] Unterschiedliche polymorphe Formen von s-PS sind durch eine weitgehend unterschiedliche Konformation gekennzeichnet. Tatsächlich enthalten zwei kristalline Formen Ketten mit einer trans-Planaren Konformation, während zwei kristalline Formen Ketten mit Sequenzen von Diederwinkeln, die einer s(2/1)2-helikalen Symmetrie entsprechen, enthalten. Es gibt unterschiedliche Packungsarten in unterschiedlichen Elementarzellen für die trans-planaren Ketten von s-PS in den sog. α - und β -Formen, wofür hexagonale bzw. orthorhombische Elementarzellen beschrieben wurden. Stattdessen liegen die Ketten mit s(2/1)2-Symmetrie in den zwei kristallinen Formen namens γ und δ vor. Insbesondere der Begriff „ δ -Form“ wurde verwendet, um unterschied-

liche Clathrat-Strukturen, die Lösungsmittel-Moleküle enthalten, zu bezeichnen.

[0026] Als ein Ergebnis umfassender Studien haben die Erfinder gefunden, dass durch Einführen von Ionenaustauschergruppen in einen gebildeten Film aus syndiotaktischem Polystyrol in seiner Clathratform eine Polyelektrolytmembran erhalten wird, die eine gute elektrische Leitfähigkeit sowie eine geringe Wasserdurchlässigkeit und eine Langzeit-Stabilität zeigt. Ähnliche Ergebnisse wurden auch für Polyelektrolytmembranen gefunden, die aus anderen syndiotaktischen Styrolpolymeren und Copolymeren in ihren Clathratformen als syndiotaktischem Polystyrol in seiner Clathratform erhalten wurden.

[0027] Die Polyelektrolytmembran gemäß der Erfindung ist daher besonders dafür geeignet, für Brennstoffzellen und ähnliche elektrochemische Anwendungen verwendet zu werden.

[0028] Man glaubt, ohne an irgendeine wissenschaftliche Theorie gebunden zu sein, dass die Clathrat-Bereiche in den syndiotaktischen Styrol-Polymeren und Copolymeren, insbesondere in dem syndiotaktischen Polystyrol, in der Lage sind, in den kristallinen Bereichen regelrechte Wege für die Einführung der Ionenaustauschergruppen, insbesondere für die Einführung von Sulfonsäuregruppen mittels eines Sulfonierungsmittels, zu schaffen.

[0029] Dies veranlasst das Verankern regelmäßig beabstandeter ionischer Gruppen entlang den in den kristallinen Domänen enthaltenen Polymer-Hauptketten, was vorteilhaft zu effektiven Perkulationswegen zum Ionen-transport durch die Membran führt.

[0030] Zusätzlich ist die Herstellung der Polyelektrolytmembran gemäß der Erfindung einfacher und erfordert weniger Arbeitsschritte wegen der Tatsache, dass die Einführung von Ionenaustauschergruppen (beispielsweise durch Sulfonierung) an einem bereits geformten Film, der ein syndiotaktisches Styrol-Polymer oder Copolymer in seiner Clathratform enthält, durchgeführt wird. Dies wird hierin nachstehend unter Bezugnahme auf die Herstellung der Polyelektrolytmembran gemäß der Erfindung gut erläutert.

[0031] Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung einer Polyelektrolytmembran, die mindestens ein syndiotaktisches Styrol-Polymer oder Copolymer in seiner Clathratform und mit Ionenaustauschergruppen aufweist.

[0032] Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist das Verfahren die Schritte auf:

- Herstellen einer Lösung, die mindestens ein syndiotaktisches Styrol-Polymer oder Copolymer in einem Lösungsmittel, das zur Bildung von Clathraten in dem mindestens einen syndiotaktischen Styrol-Polymer oder Copolymer geeignet ist, enthält,
- Behandeln der Lösung, um einen Film zu bilden, der das mindestens eine syndiotaktische Styrol-Polymer oder Copolymer in Clathratform enthält,
- Einführen von Ionenaustauschergruppen in den Film, der das mindestens eine syndiotaktische Styrol-Polymer oder Copolymer in Clathratform enthält, um so die Polyelektrolytmembran zu erhalten.

[0033] Bevorzugt besteht das mindestens eine syndiotaktische Styrol-Polymer oder Copolymer aus syndiotaktischem Polystyrol.

[0034] Syndiotaktische Styrol-Polymere oder Copolymere können direkt in einem Lösungsmittel, das dazu geeignet ist, Clathrate in ihnen zu bilden, hergestellt (synthetisiert) werden oder können in anderer Weise bereitgestellt werden. Beispielsweise kann die Herstellung von syndiotaktischem Polystyrol geeigneterweise nach konventionellen Verfahren durchgeführt werden. Beispiele für geeignete Verfahren zur Herstellung von syndiotaktischem Polystyrol in seinen polymorphen α -, γ - oder δ -Formen sind beschrieben in G. Guerra, V. M. Vitagliano, C. De Rosa, V. Petraccone, P. Corradini, *Macromolecules* 23, 1539 (1990); Y. Chatani Y. Shimane, Y. Inoue, T. Inagaki, T. Ishioka, T. Ijitsu, t. Yukinari, *Polymer* 33, 488 (1992); Chatani Y. et al., *Polymer*, 34, 1620–1624 (1993); Chatani Y., Shimane Y., Ijitsu T., Yukinari T., Yukinari T., *Polymer*, 34, 1625–1629 (1993); De Rosa C., *Macromolecules*, 29, 8460–8465 (1996); De Rosa C., Guerra G., Petraccone V., Pirozzi B., *Macromolecules*, 30, 4147–4152 (1997).

[0035] Ein wesentliches Merkmal der vorliegenden Erfindung ist, dass das Lösungsmittel unter jenen ausgewählt wird, die in der Lage sind, in dem verwendeten syndiotaktischen Styrol-Polymer oder Copolymer, wie syndiotaktischem Polystyrol, ein Clathrat zu bilden. Für diesen Zweck geeignete Lösungsmittel sind in der Technik wohl bekannt, siehe beispielsweise A. Del Nobile, G. Mensitieri, M.T. Rapacciuolo, P. Corradini, G. Guerra, C. Manfredi, *Manufactured articles of a new crystalline modification of syndiotactic polystyrene capab-*

le of forming clathrates with solvents and process for the Same, und italienisches Patent IT 1271842; Manfredi C., Del Nobile M.A., Mensitieri G., Guerra G., Rapacciuolo M., J. Polym. Sci. Polym. Phys.Ed., 35, 133 (1997).

[0036] Beispielsweise können geeignete Lösungsmittel zur Bildung von Clathraten insbesondere in syndiotaktischem Polystyrol ausgewählt werden aus der Gruppe, die halogenierte Verbindungen wie Chloroform, Methylchlorid, Methylenchlorid, Kohlenstofftetrachlorid, Dichlorethan, Trichlorethylen, Tetrachlorethylen, Dibromethan, Methyljodid, aromatische Verbindungen wie Benzol, o-Dichlorbenzol, Toluol, Styrol, zyklische Verbindungen wie Cyclohexan, Tetrahydrofuran und Schwefelenthaltende Verbindungen wie Schwefelkohlenstoff enthält. Diese Lösungsmittel können alleine oder in Form eines Gemisches von beliebigen zwei oder mehr davon verwendet werden.

[0037] Bevorzugt wird das Lösungsmittel aus Chloroform, Methylenchlorid, o-Dichlorbenzol und Toluol ausgewählt.

[0038] Bei der Herstellung der Lösung wird das syndiotaktische Styrol-Polymer oder Copolymer in dem gewünschten Lösungsmittel bei einer Temperatur, die dazu geeignet ist, es aufzulösen, erwärmt. Die Lösungstemperatur hängt von der Zusammensetzung des Polymers und der Art des verwendeten Lösungsmittels ab. Im Allgemeinen liegt die Lösungstemperatur zwischen -50°C und der Siedetemperatur des verwendeten Lösungsmittels.

[0039] Die Polyelektrolytmembran der vorliegenden Erfindung wird hergestellt, indem das syndiotaktische Styrol-Polymer oder Copolymer zu einem Film geformt wird, während sich das Polymer oder Copolymer in seiner Clathratform befindet, und indem dann Ionenaustauschergruppen in den Film eingeführt werden.

[0040] Das Verfahren zur Herstellung des Films aus syndiotaktischem Styrol-Polymer oder Copolymer in einer Clathratform ist nicht in einer besonderen Weise eingeschränkt. Bevorzugt wird ein Lösungsgießverfahren verwendet, bei dem das syndiotaktische Styrol-Polymer oder Copolymer, das in einem zur Bildung von Clathraten geeigneten Lösungsmittel im Lösungszustand gehalten wird, zur Bildung eines Films über ein Substrat gegossen wird.

[0041] Das Substrat kann von irgendeiner Art sein, z.B. eine Glasplatte, eine Metallplatte wie eine Platte aus rostfreiem Stahl, oder ein Harz-Flachmaterial wie ein Teflon-Flachmaterial und ein Polyimid-Flachmaterial. Es kann eine glatte Oberfläche oder Unregelmäßigkeiten auf seiner Oberfläche haben. Nach Gießen der Lösung, die durch Auflösen des in einem passenden Lösungsmittel verwendeten syndiotaktischen Styrol-Polymers oder Copolymers hergestellt wurde, über das Substrat wird das Lösungsmittel von dem sich ergebenden Film entfernt.

[0042] Insbesondere verdickt sich während der Lösungsmittelverdampfung die Lösung, und das sich ergebende Polymer/Lösungsmittel-Gemisch bildet zuerst ein Gel und dann einen festen Film, der aus amorphen und kristallinen Bereichen gemacht ist. Im Inneren des Films ist das Lösungsmittel teilweise in den amorphen Domänen gelöst und teilweise in regelmäßig beabstandeten Nanohohlräumen, die in der kristallinen Phase vorliegen, beherbergt, wodurch sog. Einschlussverbindungen (Clathrat-Bereiche) gebildet werden.

[0043] Das Vorliegen von Clathrat-Bereichen ist wesentlich für die vorliegende Erfindung, da sie in den kristallinen Bereichen regelmäßige Wege für die Einführung der Ionenaustauschergruppen, insbesondere für die Einführung von Sulfonsäuregruppen mittels eines Sulfonierungsmittels, schaffen.

[0044] Dies veranlasst die Verankerung regelmäßig beabstandeter ionischer Gruppen entlang den in den kristallinen Domänen enthaltenen Polymer-Hauptketten, was vorteilhafterweise zu effektiven Perkolationswegen zum Ionentransport durch die Membran führt.

[0045] Insbesondere wenn gemäß der Erfindung Sulfonsäuregruppen in den Film aus syndiotaktischem Polystyrol in seiner Clathratform eingeführt werden, können effektive Perkolationswege für den Protonentransport durch die Membran erhalten werden, selbst wenn der Sulfonierungsgrad im Vergleich mit anderen Techniken niedriger ist.

[0046] Dies verleiht der Polyelektrolytmembran gemäß der Erfindung gute elektrische Leitfähigkeitseigenschaften.

[0047] Außerdem sollte beachtet werden, dass die Polyelektrolytmembran gemäß der Erfindung nicht die Ein-

führung einer großen Menge ionischer Gruppen, beispielsweise durch Sulfonierung, in das Polymer erfordert, um die gewünschten elektrischen Leitfähigkeitseigenschaften zu haben. Tatsächlich ist im Allgemeinen, wie oben erläutert, dank des Vorliegens von Clathrat-Bereichen, die in den kristallinen Bereichen regelmäßige Wege für die Einführung der Ionenaustauschergruppen schaffen, verglichen mit anderen Techniken eine geringere Menge an ionischen Gruppen genug, um der fertigen Membran eine annehmbare elektrische Leitfähigkeit zu garantieren.

[0048] Dies ist besonders vorteilhaft, da, wenn eine verringerte Menge an ionischen Gruppen in das Polymer eingeführt wird, die mechanischen Eigenschaften der Polyelektrolytmembran verbessert werden, während es gleichzeitig die regelmäßige Anordnung ionischer Gruppen entlang den in den kristallinen Domänen enthaltenen Polymer-Hauptketten erlaubt, gute elektrische Leitfähigkeitseigenschaften zu erhalten.

[0049] Um ein Beispiel zu geben, wenn syndiotaktisches Polystyrol in seiner Clathratform sulfoniert wird, zeigt die sich ergebende Polyelektrolytmembran bei Verwendung eines theoretischen Sulfonierungsgrads im Bereich von etwa 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% bezüglich des Gewichtes von syndiotaktischem Polystyrol eine gute elektrische Leitfähigkeit.

[0050] Gemäß einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist das Verfahren zur Herstellung einer Polyelektrolytmembran, die mindestens ein syndiotaktisches Styrol-Polymer oder Copolymer in seiner Clathratform mit Ionenaustauschergruppen aufweist, folgende Schritte auf:

- Bereitstellen eines Films aus mindestens einem syndiotaktischen Styrol-Polymer oder Copolymer,
- In-Berührung-Bringen des Films aus mindestens einem syndiotaktischen Styrol-Polymer oder Copolymer mit einem Lösungsmittel, das zur Bildung eines Clathrats in dem mindestens einen syndiotaktischen Styrol-Polymer oder Copolymer geeignet ist, für eine Zeit, die zur Bildung des Clathrats ausreichend ist, wobei ein Film erhalten wird, in dem sich das mindestens eine syndiotaktische Styrol-Polymer oder Copolymer in Clathratform befindet,
- Einführen von Ionenaustauschergruppen in den Film aus mindestens einem syndiotaktischen Styrol-Polymer oder Copolymer in seiner Clathratform, um so die Polyelektrolytmembran zu erhalten.

[0051] Bevorzugt besteht das mindestens eine syndiotaktische Styrol-Polymer oder Copolymer aus syndiotaktischem Polystyrol, bevorzugt in einer seiner polymorphen α -, γ - oder δ -Formen.

[0052] Der Film kann auf irgendeine Weise erhalten werden, beispielsweise durch ein Schmelzpress- oder Schmelzextrusions-Verfahren, in dem das geschmolzene syndiotaktische Styrol-Polymer oder Copolymer pressgeformt oder extrusionsgeformt wird, um einen Film zu erhalten.

[0053] Der so erhaltene Film wird dann mit einem Lösungsmittel, das zur Bildung eines Clathrats in dem syndiotaktischen Styrol-Polymer oder Copolymer geeignet ist, in Berührung gebracht, beispielsweise durch Einweichen des Films in dem Lösungsmittel für eine Zeit, die zur Bildung der Clathrate ausreichend ist.

[0054] Bei dem Verfahren gemäß der Erfindung kann die Einführung von Ionenaustauschergruppen in das syndiotaktische Styrol-Polymer oder Copolymer, insbesondere in das syndiotaktische Polystyrol, durchgeführt werden durch Zur-Reaktion-Bringen des Films aus syndiotaktischem Polystyrol in seiner Clathratform mit einem geeigneten Mittel, das in der Lage ist, die gewünschten Ionengruppen einzubauen. Wenn beispielsweise Sulfonsäuregruppen in syndiotaktisches Polystyrol eingeführt werden sollen, wird der Film aus syndiotaktischem Polystyrol in seiner Clathratform bevorzugt in konzentrierter Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure sulfoniert.

[0055] Bevorzugt wird zur Einführung von Ionenaustauschergruppen eine Lösung des geeigneten Mittels in demselben Lösungsmittel verwendet, das zur Bildung von Clathraten in dem syndiotaktischen Styrol-Polymer oder Copolymer verwendet wurde.

[0056] Es wird anerkannt werden, dass, da bei der vorliegenden Erfindung die Sulfonierung an dem Film aus syndiotaktischem Styrol-Polymer oder Copolymer in seiner Clathratform durchgeführt wird anstatt in einer Lösung, die das Polymer enthält, wie es in EP 1 179 550 gelehrt wird, die Entfernung von restlichem Sulfonierungsmittel nach der Sulfonierung effektiver und einfacher ist. Insbesondere sind im Allgemeinen nur wenige Wäschen notwendig, um restliches Sulfonierungsmittel von dem Film, der syndiotaktisches Styrol-Polymer oder Copolymer in seiner Clathratform enthält, zu entfernen. Dies führt vorteilhafterweise zu einer Verringerung der Arbeitsschritte und der Herstellungskosten.

[0057] Wie oben erwähnt, können die in den Film eingeführten Ionenaustauschergruppen entweder Kationenaustauschergruppen oder Anionenaustauschergruppen sein. Zu Beispielen der Ionenaustauschergruppen gehören die Sulfonsäuregruppe, die Carboxylgruppe, die Phosphorsäuregruppe, die quaternäre Ammoniumsalz-Gruppe, die primäre, sekundäre oder tertiäre Amingruppe, oder dergleichen. Von diesen Ionenaustauschergruppen ist die Sulfonsäuregruppe bevorzugt.

[0058] Die Konzentration des syndiotaktischen Polystyrols in der bei dem Lösungsgießverfahren verwendeten Lösung ist nicht in besonderer Weise eingeschränkt und liegt bevorzugt in dem Bereich von 0,03 bis 10 Gew.-%, bevorzugter 0,1 bis 5 Gew.-%.

[0059] Die Behandlungstemperatur bei der Entfernung des Lösungsmittels variiert in Abhängigkeit von der Art des verwendeten Lösungsmittels, etc., und liegt bevorzugt in dem Bereich von -50 bis 70°C . Die Entfernung des Lösungsmittels kann unter Vakuum ausgeführt werden oder indem man die Membran in einer Gasströmung stehen lässt.

[0060] Die Polyelektrolytmembran der vorliegenden Erfindung hat bevorzugt eine Ionenaustauschkapazität von 0,03 Milliäquivalent/g oder höher, bevorzugter 0,05 bis 2,0 Milliäquivalent/g, auf der Basis des Gewichtes der getrockneten Membran.

[0061] Die Dicke der Polyelektrolytmembran ist nicht in bestimmter Weise eingeschränkt und beträgt bevorzugt 0,1 bis 1000 μm , bevorzugter 1 bis 200 μm . Wenn die Dicke der Polyelektrolytmembran unter dem oben angegebenen niedrigeren Wert liegt, neigt die Polyelektrolytmembran dazu, keine praktisch verwendbare Festigkeit zu zeigen. Wenn die Dicke der Polyelektrolytmembran höher ist als der oben angegebene Maximalwert, neigt der Widerstand der Polyelektrolytmembran dazu, zu groß zu werden, was zu einer verschlechterten Energieerzeugungsleistung von daraus erhaltenen Brennstoffzellen führt. Die Membrandicke kann kontrolliert werden durch Einstellen der Konzentration des syndiotaktischen Polystyrols in der Lösung oder der Dicke des auf dem Substrat gebildeten Gießbeschichtungsfilms im Falle des Lösungsgießverfahrens, und durch Einstellen der Distanzstück-Dicke, der Austrittsöffnung, der Abzugsgeschwindigkeit, etc., im Falle des Schmelzpress- oder Schmelzextrusions-Verfahrens.

[0062] Die Polyelektrolytmembran gemäß der Erfindung kann erforderlichenfalls mit einem Gewebe, etc., verstärkt werden.

[0063] Die Polyelektrolytmembran gemäß der Erfindung kann für viele elektrochemische Anwendungen, insbesondere für Brennstoffzellen und dergleichen, in geeigneter Weise verwendet werden.

[0064] Die Brennstoffzelle ist eine Vorrichtung zum kontinuierlichen Erzeugen einer elektrischen Leistung oder Energie durch kontinuierliches Nachfüllen eines Brennstoffs wie Wasserstoff und Sauerstoff oder Luft, und gleichzeitig kontinuierliches Entlassen des Reaktionsprodukts daraus, das hauptsächlich aus Wasser besteht. Als die Wasserstoffquelle kann Wasserstoff selbst verwendet werden sowie Wasserstoff, der von verschiedenen Brennstoffen auf der Basis von Kohlenwasserstoffen, wie Naturgas, Methan, Alkohol und dergleichen, stammt.

[0065] Die Brennstoffzelle weist im Allgemeinen auch Elektroden, einen Elektrolyten, eine Brennstoff-Einspeisvorrichtung, eine Produkt-Auslassvorrichtung, etc., auf. Die Elektroden enthalten aktive Elektrodenmaterialien.

[0066] Die Brennstoffzelle der vorliegenden Erfindung weist die obige Polyelektrolytmembran als einen Elektrolyten auf. Die Polyelektrolytmembran der vorliegenden Erfindung kann eine gute elektrische Leitfähigkeit, eine geringe Wasserdurchlässigkeit erfüllen, und sie führt auch zu beträchtlichen Vorteilen hinsichtlich hoher Leistungsdichte. Außerdem erlaubt es die Verwendung der Polyelektrolytmembran gemäß der Erfindung, die Probleme zu vermeiden, die man normalerweise bei Brennstoffzellen, die einen flüssigen Elektrolyten verwenden, wie PEMFC-Zellen und alkalische Brennstoffzellen, erfährt.

[0067] Eine besonders interessante Anwendung der Polyelektrolytmembran gemäß der Erfindung ist bei der Massenherstellung kleiner Brennstoffzellen, die als Energieerzeuger für tragbare Energiequellen verwendet werden sollen.

[0068] In den letzten paar Jahren wurde bei der Entwicklung tragbarer elektronischer Vorrichtungen ein signifikanter Fortschritt gemacht. Akkumulatoren, die technologische Fortschritte gemacht haben, stellen zur Zeit

die einzig mögliche Option für Vorrichtungen dar, die elektrische Leistungen bis zu 100 W erfordern. Die Haupt Einschränkungen von Akkumulatoren für Anwendungen wie Mobiltelefone und Laptop-Computer sind jedoch das große Gewicht und Volumen sowie die kleine Energiedichte, die die Betriebsdauer vor der erneuten Aufladung einschränkt. Das Ersetzen von Akkumulatoren birgt auch Recycling-Probleme, da die Grundmaterialien nicht leicht wiederverwendet werden können.

[0069] Ein derartiges Problem kann durch Verwendung einer Methanol- oder Wasserstoff-Brennstoffzelle, die eine Polyelektrolytmembran gemäß der Erfindung aufweist, anstelle der konventionellen Akkumulatoren gelöst werden. Tatsächlich kann eine Brennstoffzelle gemäß der Erfindung eine 30 Mal höhere Energiedichte als ein konventioneller Ni/Cd-Akkumulator bereitstellen. Außerdem haben wasserstoffreiche Brennstoffe gemäß der Erfindung auf der Basis des Gewichtes eine um zwei Größenordnungen höhere elektrochemische Energiedichte als ein Akkumulator.

[0070] Die Merkmale und Vorteile der Polyelektrolytmembran gemäß der vorliegenden Erfindung werden aus der folgenden Beschreibung, die in Form nichtbeschränkender Beispiele unter Bezugnahme auf die begleitenden Zeichnungen gegeben wird, offensichtlicher werden.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0071] In den Zeichnungen:

[0072] [Fig. 1](#) zeigt einen Differentialscanningkalorimeter (DSC)-Scan einer Membran aus nicht funktionalisiertem syndiotaktischen Polystyrol zu Vergleichszwecken,

[0073] [Fig. 2](#) zeigt eine thermogravimetrische Kurve einer Membran aus nicht funktionalisiertem syndiotaktischen Polystyrol zu Vergleichszwecken,

[0074] [Fig. 3](#) zeigt einen DSC-Scan einer in der Schmelze abgeschreckten sulfonierten s-PS-Membran gemäß der Erfindung,

[0075] [Fig. 4](#) zeigt eine thermogravimetrische Kurve einer in der Schmelze abgeschreckten sulfonierten s-PS-Membran gemäß der Erfindung,

[0076] [Fig. 5](#) zeigt ein Infrarotspektrum einer nicht funktionalisierten s-PS-Membran gemäß der Erfindung, und

[0077] [Fig. 6](#) zeigt ein Infrarotspektrum einer sulfonierten s-PS-Membran gemäß der Erfindung.

Beispiele 1 bis 4

Herstellung von Polyelektrolytmembranen, die syndiotaktisches Polystyrol in seiner Clathratform enthalten.

[0078] Vier Proben (A bis D) von syndiotaktischem Polystyrol mit dem in Tabelle 1 angegebenen Gewicht wurden individuell mit 20ml Chloroform (99,9% HPLC-Reinheit, Aldrich Chemicals) gemischt und 1,5 h lang auf etwa 100°C erhitzt, bis das Polymer vollständig aufgelöst war. Gemäß dem Lösungsgießverfahren wurden die so erhaltenen Lösungen individuell bei Raumtemperatur abgekühlt und dann in eine Petri-Schale gegossen bis zur teilweisen Verdampfung des Lösungsmittels. So wurde aus jeder Lösung ein Film aus s-PS mit polymorpher Clathratform erhalten.

[0079] Jeder Film wurde dann unter Verwendung von Chlorsulfonsäure sulfoniert, um ionische Gruppen in das s-PS mit polymorpher Clathratform einzuführen. Es wurde eine Modifizierung des Verfahrens für die Chlorsulfonierung von Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren, das von Rabia et al., React. Function. Polym. 28, 279 (1996) verwendet wurde, verwendet.

[0080] Gemäß diesem Verfahren wurde jeder der oben erwähnten, durch ein Lösungsgießverfahren hergestellten Filme bei Raumtemperatur 4 h lang in 40 ml einer hinzugefügten Lösung aus Chloroform und Chlorsulfonsäure (99%, Aldrich Chemicals) eingeweicht. Der Volumengehalt von Chlorsulfonsäure ist in Tabelle 1 für jede verwendete Lösung angegeben. Während der Einweichzeit unterlag jeder Film der Sulfonierung, und der Sulfonierungsgrad wurde nach konventionellen Techniken durch die Chlorsulfonsäure-Konzentration kontrolliert.

Tabelle 1

Probe	s-PS (g)	Chlorsulfonsäure (ml)	Sulfonierung (%)
A	0,5148	0,103	15,565
B	0,4904	0,15	23,796
C	0,4908	0,18	28,532
D	0,4867	0,2	31,969

[0081] Der Reaktionsmechanismus für Chlorsulfonsäure wird durch die folgende Gleichung beschrieben: $2 \text{HOSO}_2\text{Cl} + \text{H}_2^+\text{O-SO}_2\text{Cl} + \text{SO}_3 + \text{Cl}^- \rightarrow \text{SO}_2\text{Cl} + \text{HCl} + \text{HSO}_4^- \text{Ar} + ^+\text{SO}_2\text{Cl} + \text{HSO}_4^- + \text{HCl} \rightarrow \text{ArSO}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$
Gesamtreaktion: $\text{Ar} + 2 \text{HOSO}_2\text{Cl} \rightarrow \text{ArSO}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$

[0082] Nach der gewünschten Reaktionszeit wurde jede so erhaltene sulfonierte Membran mit deionisiertem Wasser gewaschen, um die vollständige Entfernung von restlichem Sulfonierungsreagens von dem funktionalisierten s-PS-Film zu erleichtern. Die sulfonierte Membran wurde dann bei Raumtemperatur in einer 1M NaOH (Natriumhydroxid 97%, 20 bis 40 Mesh-Plätzchen, Adrich Chemicals)-Lösung gerührt, um das Sulfonylchlorid zu Sulfonsäuregruppen nach der folgenden Gleichung zu hydrolysieren: $\text{ArSO}_2\text{Cl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{ArSO}_3\text{H} + \text{NaCl}$

[0083] Schließlich wurde jede Membran mit Wasser gewaschen und bei 60°C eine Stunde lang in einem Ofen unter Vakuum getrocknet.

Charakterisierungsverfahren und Ergebnisse

[0084] Die Membranen wurden charakterisiert hinsichtlich ihrer thermischen Eigenschaften und des Verhaltens von sulfoniertem syndiotaktischen Polystyrol, die dann mit den entsprechenden thermischen Eigenschaften und dem Verhalten einer Membran aus nicht funktionalisiertem (d.h. ohne Sulfonsäuregruppen) syndiotaktischen Polystyrol verglichen wurden. Aus Gründen der Einfachheit sind nur die Ergebnisse der Untersuchungen an der aus der Probe C erhaltenen Membran gezeigt. Ähnliche Ergebnisse wurden durch die Untersuchungen an den aus den Proben A, B und D hergestellten Membranen erhalten.

[0085] Ein Differentialscanningkalorimeter (DSC) TA Instrument 2910, ausgerüstet mit einer Stickstoffspülung, wurde verwendet, um die thermischen Eigenschaften des syndiotaktischen Polystyrols und des sulfonierten syndiotaktischen Polystyrols zu studieren. Eine thermogravimetrische Waage (TGA) TA Instrument 2950, ausgerüstet mit einer Stickstoffspülung, wurde verwendet, um das thermische Verhalten von s-PS und sulfoniertem s-PS zu studieren. Infrarotspektren wurden mit einem Nicolet Nexus FT-IR erhalten. Die Membranen wurden durch FT-IR-Spektroskopie charakterisiert, um das Vorliegen von an die Phenylringe gebundenen sulfonierten Gruppen zu ermitteln.

[0086] In [Fig. 1](#) ist der DSC-Scan für die nicht funktionalisierte syndiotaktische Polystyrol-Membran gezeigt. Für den thermischen Scan ist die Heizrate 10°C/min. Die Glasübergangstemperatur (T_g) von s-PS ist etwa 100°C, die Kristallisationstemperatur (T_c) ist etwa 130°C, und die Schmelztemperatur (T_m) ist etwa 270°C.

[0087] In [Fig. 2](#) ist die TG-Kurve für die nicht funktionalisierte syndiotaktische Polystyrol-Membran gezeigt. Für den thermischen Scan ist die Heizrate 10°C/min. Bis 370°C ist die s-PS-Membran stabil, aber nahe 400°C beginnt ihre Zersetzung.

[0088] Zur Charakterisierung der sulfonierten s-PS-Membran wurden die Proben auf 300°C erhitzt und dann schnell auf die Ausgangstemperatur von 25°C abgekühlt (abgeschreckt) und dann bis 300°C geprüft bzw. gescannt. Das thermische Verhalten der in der Schmelze abgeschreckten sulfonierten s-PS-Membran (Probe C) ist in [Fig. 3](#) gezeigt. Für den thermischen Scan ist die Heizrate 10°C/min. Während des ersten Scans zeigt die Probe einen breiten Peak bei etwa 100°C, um die Anwesenheit von Wasser in der Probe anzuzeigen, was die Anwesenheit von Ionenaustauschergruppen bedeutet. Der zweite Scan zeigt die Glasübergangstemperatur (T_g) bei etwa 100°C und die Schmelztemperatur (T_m) bei etwa 270°C. Der DSC-Scan in [Fig. 3](#), verglichen mit dem DSC-Scan in [Fig. 1](#), zeigt die Sulfonierung der syndiotaktischen Polystyrol-Membran.

[0089] In [Fig. 4](#) ist der TG-Scan für eine sulfonierte s-PS-Membran (Probe C) gezeigt. Für den thermischen Scan ist die Heizrate 10°C/min. Bis 370°C ist die sulfonierte s-PS-Membran ein stabiles Material, bei dem nur ein Wasserverlust bei etwa 90°C und ein Säureverlust bei etwa 130°C auftritt, aber zwischen 400°C und 800°C

tritt klar ein Gewichtsverlust auf, was ihre Zersetzung bedeutet.

[0090] In [Fig. 5](#) ist das FT-IR-Spektrum der s-PS-Membran gezeigt, und in [Fig. 6](#) ist das FT-IR-Spektrum der sulfonierten s-PS-Membran gezeigt. Die hervorstechendste Bande zur Bestätigung der Sulfonierung des Polystyrols wird in dem Bereich von $1000 \text{ ? } 1300 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Ein weiterer Hinweis auf die s-PS-Sulfonierung wird erhalten durch Beobachtung des Peaks bei 3500 cm^{-1} .

Messung des Wassergehalts:

[0091] Die Membran (Probe C) wurde bei Raumtemperatur für 24 h oder länger in destilliertes Wasser eingetaucht. Dann wurde, nachdem an der Oberfläche der Membran haftendes Wasser abgewischt war, das Gewicht W_1 (g) der Membran gemessen. Außerdem wurde die Membran 4 h lang bei 120°C getrocknet, und ihr Gewicht W_2 (g) wurde gemessen. Der Wassergehalt $C(\%)$ der Membran wurde aus der folgenden Formel berechnet:

$$C(\%) = [(W_1 - W_2)/W_1] \times 100$$

[0092] Für die Probe C beträgt die Messung des Wassergehalts 62,27%.

Messung der Ionenaustausch-Kapazität:

[0093] Die Membran (Probe C) wurde bei Raumtemperatur 24 h lang in destilliertes Wasser eingetaucht. Dann wurde, nachdem an der Oberfläche der Membran haftendes Wasser abgewischt war, das Nassgewicht W (g) der Membran gemessen. Die Membran wurde bei Raumtemperatur für 24 h in 150 ml einer wässrigen Kaliumchlorid-Lösung von 3,0 Mol/l gebracht und mit einer wässrigen Kaliumhydroxid-Lösung von 0,01 Mol/l titriert. Aus dem gemessenen Volumen V (Liter) der wässrigen Kaliumhydroxid-Lösung, das für die Neutralisationstiteration erforderlich war, wurde die Ionenaustausch-Kapazität (E) der Membran nach der folgenden Formel berechnet:

$$E \text{ (Milliäquivalent/g)} = 0,01 \times V/[W \times (1 - C/100)]$$

[0094] Für die Probe C beträgt die Messung der Ionenaustausch-Kapazität 0,05 Milliäquivalent/g.

[0095] Die oben gemessene Ionenaustausch-Kapazität der Membran gibt an, dass nicht alle $-\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen, die von dem Sulfonierungsmittel zur Verfügung stehen, dahingehend wirksam sind, durch die Sulfonierung an das syndiotaktische Polystyrol zu binden. Dies ist jedoch vorteilhaft, da gemäß der Erfindung die ionischen Gruppen ($-\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen) nur entlang den für den Ionentransport interessanten Wegen in die kristallinen Bereiche eingeführt werden und regelmäßig beabstandet sind, was zu einer guten elektrischen Leitfähigkeit der Membran führt (siehe die folgende Messung).

Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Membran

[0096] Die Membran (Probe C) wurde bei Raumtemperatur 2 h lang in destilliertes Wasser eingetaucht, und dann wurde, nachdem an der Oberfläche der Membran haftendes Wasser abgewischt war, die elektrische Leitfähigkeit der Membran gemessen. Die Membran-Leitfähigkeit wurde aus dem seitlichen Widerstand der Membran, der unter Verwendung einer elektrochemischen Impedanzspektroskopie-Technik mit Vierpunkt-Sensor gemessen wurde, bestimmt. Es wurde eine BekkTech-Leitfähigkeitszelle verwendet, um eine einfache Fixierung zum Einlegen einer Membran und zur Durchführung des Vierpunkt-Sensor-Leitfähigkeitstests zu schaffen. Die Zelle hatte zwei äußere stromführende Elektroden aus Platinfolie und zwei innere Spannungsmesselektroden aus Platindraht. Die inneren Elektroden hatten einen Durchmesser von 0,75 mm und waren in einem Abstand von 0,425 cm angebracht. Die Membran-Probe wurde vor dem Befestigen in der Leitfähigkeitszelle zu einem Streifen geschnitten, der näherungsweise 1,0 cm breit, 2 cm lang und 0,02 cm dick war. Die Leitfähigkeitszelle mit der eingelegten Membran-Probe wurde zwischen die Anoden- und Kathoden-Leitungsplatten von Fuel Cell Technologies Hardware eingefügt. Zur Messung des Probenwiderstands wurde eine Impedanzmessung unter Verwendung eines elektrochemischen Impedanzanalysators Solartron SI 1280B durchgeführt. Das Gerät wurde im galvanostatischen Modus mit einer Wechselstrom-Amplitude von 0,01 mA über einen Frequenzbereich von 0,1 bis 20.000 Hz verwendet. Bei der Proben-Widerstandsmessung bei Umgebungstemperatur wurde ein Basiswert der Membranleitfähigkeit von etwa 14,0 mS/cm erhalten.

[0097] Die oben gemessene elektrische Leitfähigkeit ist für mehrere elektrochemische Anwendungen zufrieden-

den stellend.

Patentansprüche

1. Polyelektrolytmembran aufweisend mindestens ein Styrol-Polymer oder Copolymer mit syndiotaktischer Konfiguration und mit Sulfongruppen, **dadurch gekennzeichnet**, dass das mindestens eine Styrol-Polymer oder Copolymer zu einem Film geformt ist, in dem sich das mindestens eine Styrol-Polymer oder Copolymer in der Clathratform befindet, wobei die Sulfongruppen durch Reaktion des Films mit einem Sulfonierungsmittel, das sich im Lösungszustand befindet, in den Film eingeführt werden.

2. Polyelektrolytmembran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine syndiotaktische Styrol-Polymer oder Copolymer in seiner Clathratform syndiotaktisches Polystyrol ist.

3. Verfahren zur Herstellung einer Polyelektrolytmembran aufweisend mindestens ein syndiotaktisches Styrol-Polymer oder Copolymer in seiner Clathratform und mit Sulfongruppen, wobei das Verfahren folgende Schritte aufweist:

- Herstellen einer Lösung, die mindestens ein syndiotaktisches Styrol-Polymer oder Copolymer in einem Lösungsmittel, das zur Bildung von Clathraten in dem mindestens einen syndiotaktischen Styrol-Polymer oder Copolymer geeignet ist, enthält,
- Behandeln der Lösung, um einen Film zu bilden, der das mindestens eine syndiotaktische Styrol-Polymer oder Copolymer in seiner Clathratform enthält,
- Einführen von Sulfongruppen in den Film, der das mindestens eine syndiotaktische Styrol-Polymer oder Copolymer in seiner Clathratform enthält, durch Reaktion des Films mit einem Sulfonierungsmittel, das sich im Lösungszustand befindet, um so die Polyelektrolytmembran zu erhalten.

4. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem das mindestens eine syndiotaktische Styrol-Polymer oder Copolymer syndiotaktisches Polystyrol ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem das Lösungsmittel ausgewählt wird aus der Gruppe, die Chloroform, Methylenchlorid, o-Dichlorbenzol und Toluol aufweist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, bei dem der Film, der mindestens ein syndiotaktisches Styrol-Polymer oder Copolymer in seiner Clathratform enthält, oder der Film, der syndiotaktisches Polystyrol in seiner Clathratform enthält, durch Übergießen der Lösung über ein Substrat und Entfernen des Lösungsmittels gebildet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem das Sulfonierungsmittel konzentrierte Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure ist.

8. Verfahren nach Anspruch 3 oder Anspruch 7, bei dem das Lösungsmittel der Sulfonierungsmittel-Lösung dasselbe Lösungsmittel ist, das zur Bildung eines Clathrats in dem mindestens einen syndiotaktischen Styrol-Polymer oder Copolymer oder in dem syndiotaktischen Polystyrol verwendet wird.

9. Verfahren zur Herstellung einer Polyelektrolytmembran aufweisend mindestens ein syndiotaktisches Styrol-Polymer oder Copolymer in seiner Clathratform mit Sulfongruppen, wobei das Verfahren folgende Schritte aufweist:

- Bereitstellen eines Films mindestens eines syndiotaktischen Styrol-Polymers oder Copolymers,
- In-Berührung-Bringen des Films mindestens eines syndiotaktischen Styrol-Polymers oder Copolymers mit einem Lösungsmittel, das zur Bildung eines Clathrats in dem mindestens einen syndiotaktischen Styrol-Polymer oder Copolymer geeignet ist, für eine Zeit, die zur Bildung des Clathrats ausreichend ist, wobei ein Film erhalten wird, in dem sich das mindestens eine syndiotaktische Styrol-Polymer oder Copolymer in Clathratform befindet,
- Einführen von Sulfongruppen in den Film mindestens eines syndiotaktischen Styrol-Polymers oder Copolymers in seiner Clathratform durch Reaktion des Films mit einem Sulfonierungsmittel, das sich im Lösungszustand befindet, um so die Polyelektrolytmembran zu erhalten.

10. Verfahren nach Anspruch 9, bei dem das mindestens eine syndiotaktische Styrol-Polymer oder Copolymer syndiotaktisches Polystyrol ist.

11. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem sich das syndiotaktische Polystyrol in seiner polymorphen α -, γ -

oder δ -Form befindet und bei dem der Film durch ein Schmelzpress- oder Schmelzextrusions-Verfahren erhalten wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, bei dem der Film, der mindestens ein syndiotaktisches Styrol-Polymer oder Copolymer enthält, oder der Film, der syndiotaktisches Polystyrol enthält, bei dem Schritt des In-Berührung-Bringens in dem Lösungsmittel, das zur Bildung von Clathraten geeignet ist, für eine zur Bildung der Clathrate ausreichende Zeit eingeweicht wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem das Sulfonierungsmittel konzentrierte Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure ist.

14. Verfahren nach Anspruch 12 oder Anspruch 13, bei dem das Lösungsmittel der Sulfonierungsmittel-Lösung dasselbe Lösungsmittel ist, das zur Bildung von Clathraten in dem mindestens einen syndiotaktischen Styrol-Polymer oder Copolymer oder in dem syndiotaktischen Polystyrol verwendet wird.

15. Verwendung eines syndiotaktischen Styrol-Polymers oder Copolymers in seiner Clathratform und mit Sulfongruppen als Polyelektrolyt.

16. Verwendung nach Anspruch 15, bei der das syndiotaktische Styrol-Polymer oder Copolymer in seiner Clathratform syndiotaktisches Polystyrol ist.

17. Verwendung einer Polyelektrolytmembran nach Anspruch 1 oder Anspruch 2 für elektrochemische Anwendungen.

18. Brennstoffzelle aufweisend eine Polyelektrolytmembran nach Anspruch 1 oder Anspruch 2.

19. Brennstoffzelle nach Anspruch 18 mit verringerten Abmessungen dergestalt, dass sie als Energieerzeuger für tragbare Energiequellen zu verwenden ist.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

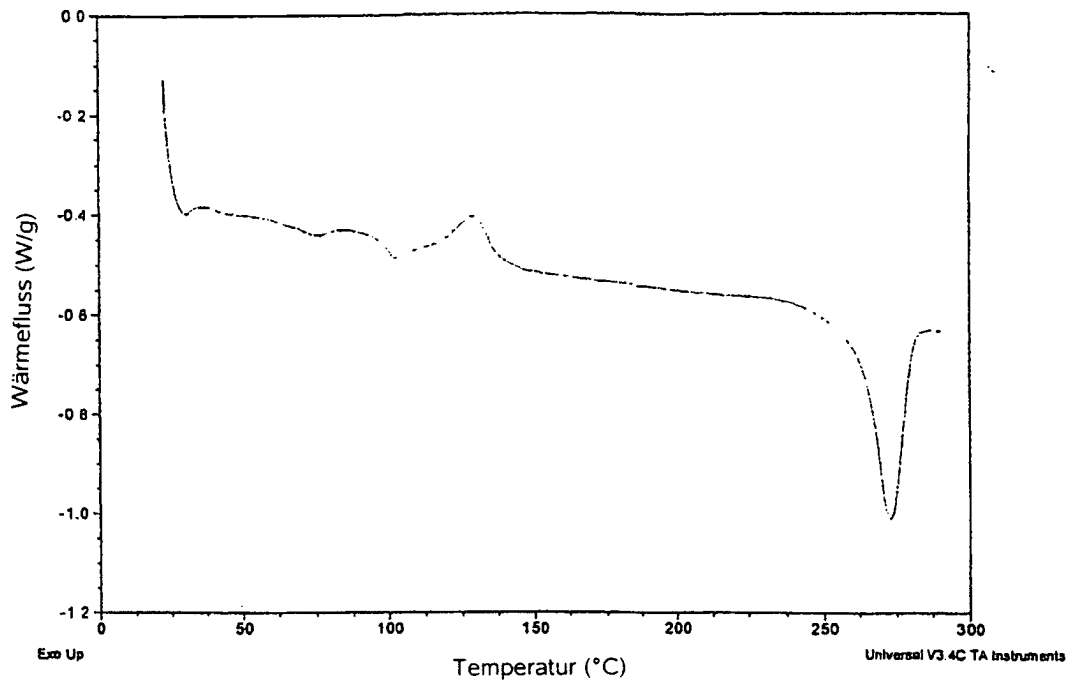


Fig. 1

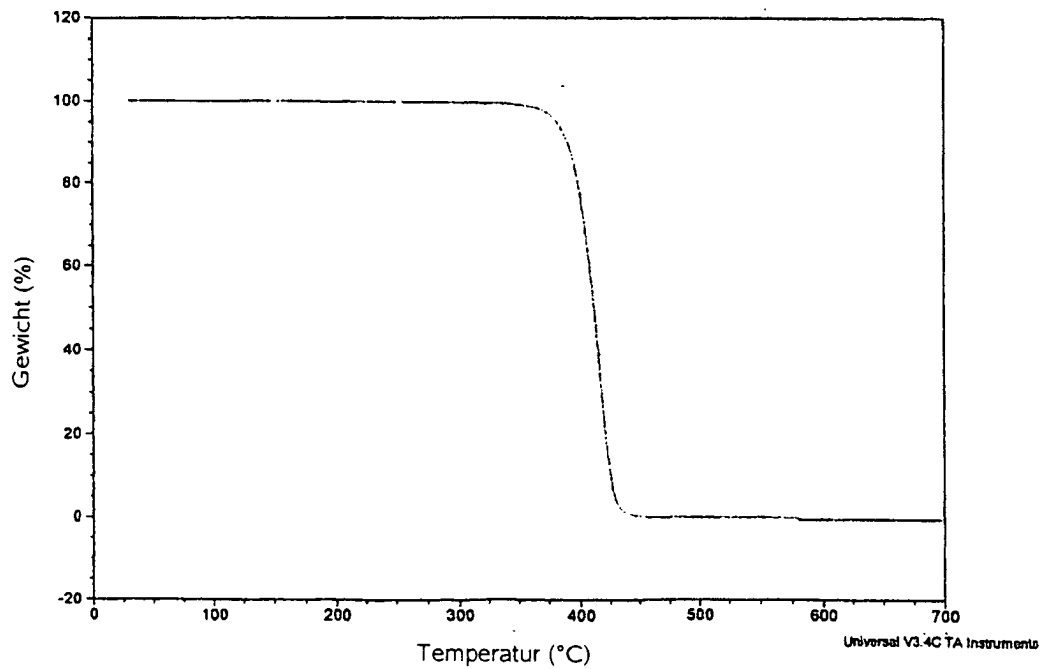


Fig. 2

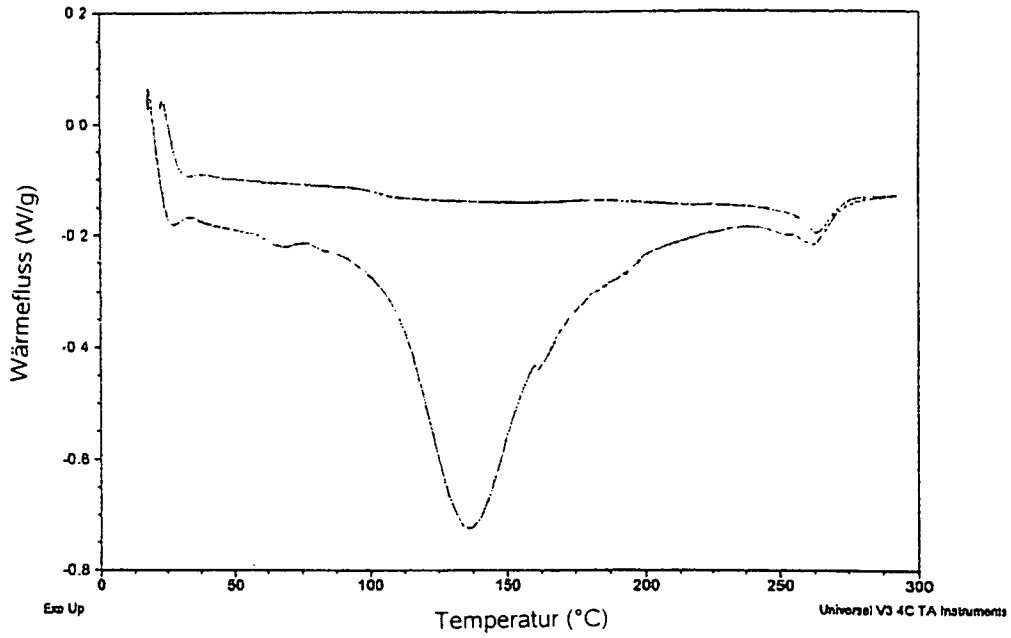


Fig. 3

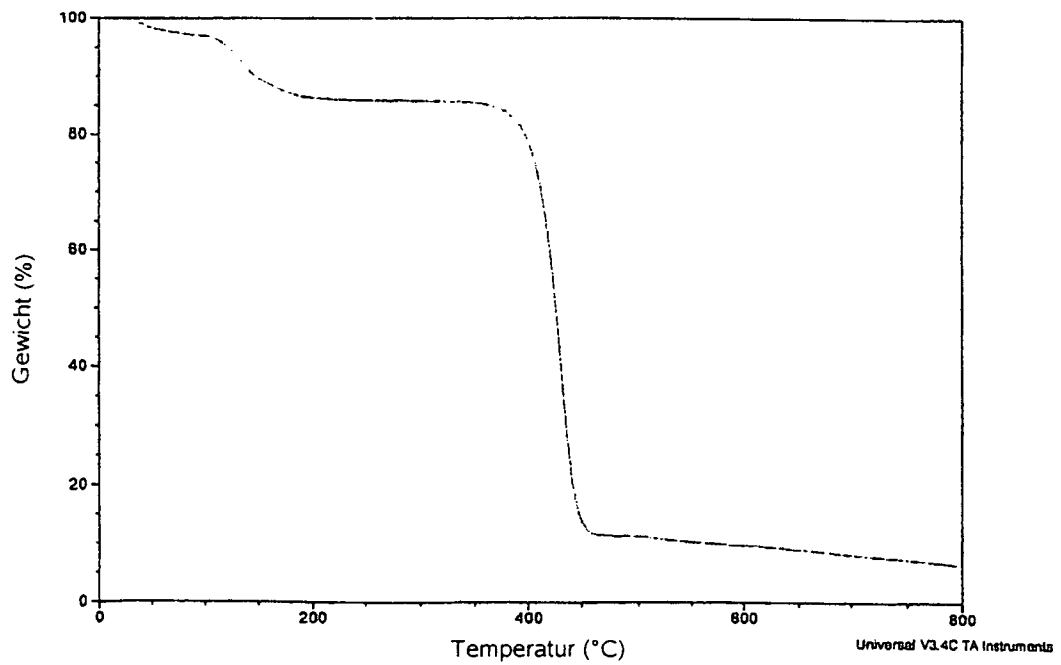


Fig. 4

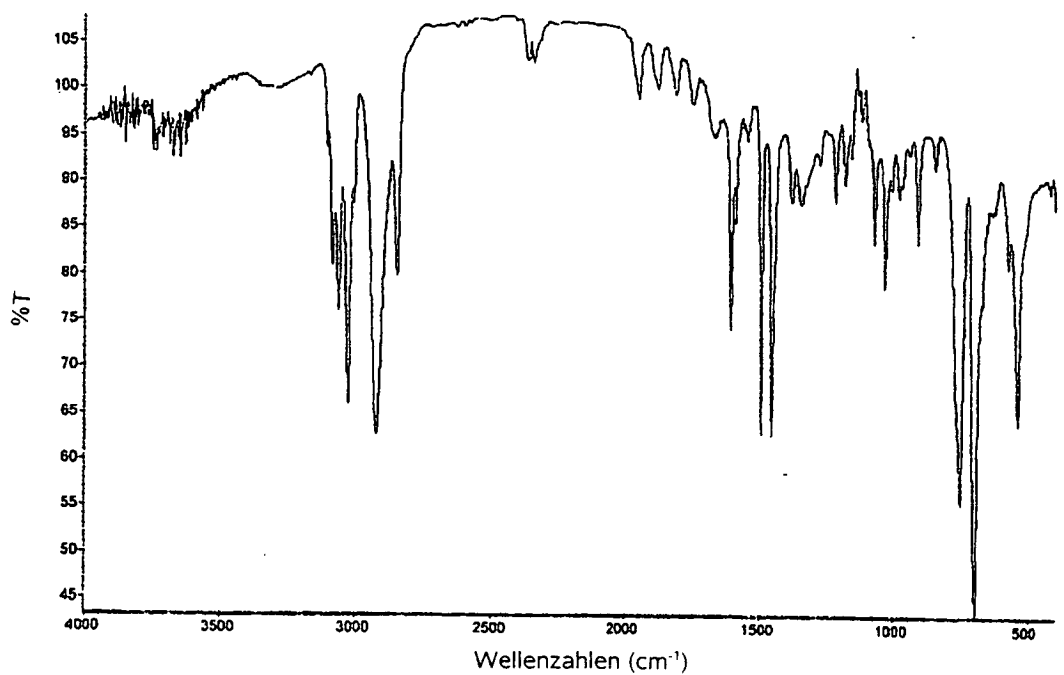


Fig. 5

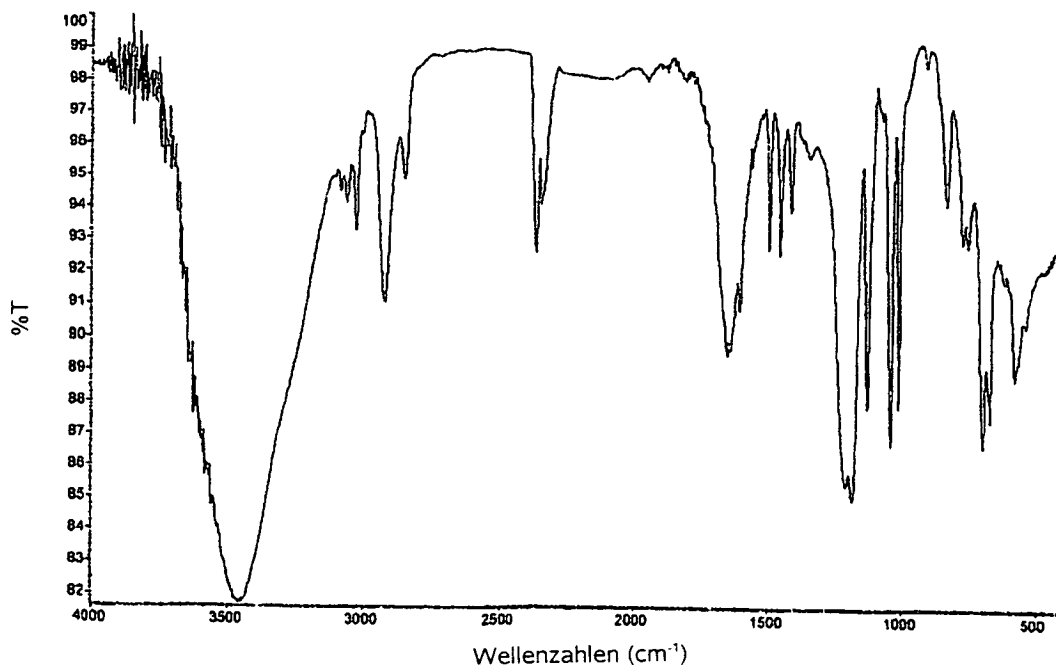


Fig. 6