



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 11 2004 001 818 T5 2006.09.07**

(12)

Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
 (87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2005/049204**
 in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)
 (21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2004 001 818.8**
 (86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US2004/020704**
 (86) PCT-Anmeldetag: **25.06.2004**
 (87) PCT-Veröffentlichungstag: **02.06.2005**
 (43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
 in deutscher Übersetzung: **07.09.2006**

(51) Int Cl.⁸: **B01J 41/00 (2006.01)**

(30) Unionspriorität:
60/507,035 29.09.2003 US

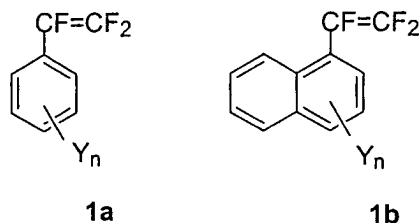
(74) Vertreter:
Abitz & Partner, 81679 München

(71) Anmelder:
**E.I. du Pont de Nemours and Company,
 Wilmington, Del., US**

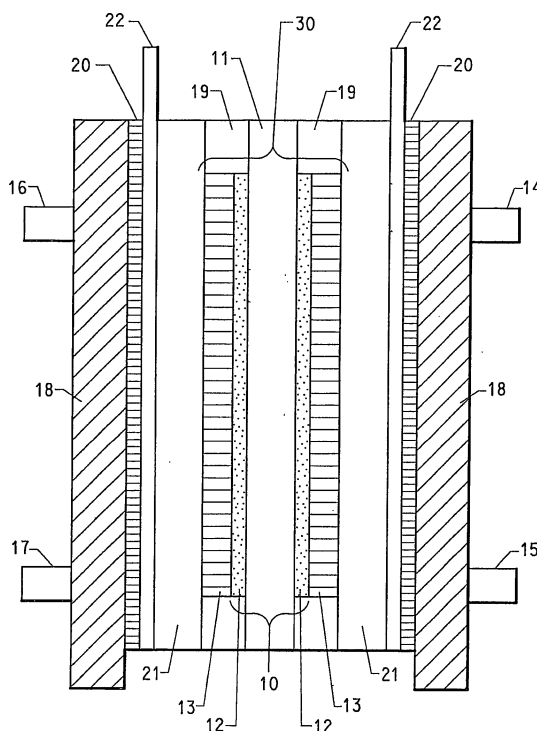
(72) Erfinder:
**Choudhury, Biswajit, Kingston, Ontario, CA;
 Roelofs, Mark Gerrit, Hockessin, Del., US; Yang,
 Zhen-Yu, Hockessin, Del., US**

(54) Bezeichnung: **Auf Basispolymere gepfropfte Trifluorstyrol enthaltende Verbindungen und ihre Verwendung als Polymer-Elektrolytmembranen**

(57) Hauptanspruch: Fluoriertes Ionenaustauschpolymer, hergestellt durch Pfropfen eines Monomers auf ein Basispolymer, wobei das pfropfende Monomer ausgewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus der Struktur 1a, Struktur 1b und Mischungen davon:



worin Y ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus $-R_FSO_2F$ (Sulfonylfluorid), $-R_FSO_3M$ (Fluorsulfonsäure oder Salz), $-R_FSO_2NH_2$ (Fluorsulfonamid) und $-R_FSO_2N(M)SO_2R_F^2$ (Imid); worin M H ist, an Alkation oder Ammonium; und R_F - und R_F^2 -Gruppen sind perfluoriert oder teilfluoriert und können wahlweise Ether-Sauerstoffe einbeziehen; sowie n beträgt zwischen 1 und 2 bei 1a oder n beträgt zwischen 1 und 3 bei 1b.



Beschreibung

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine neuartige Verbindung, die auf ein Basispolymer gepfropft ist, und betrifft deren Verwendung in elektrochemischen Zellen als Membranen und spezieller die Verwendung dieser gepfropften Polymere in Brennstoffzellen. Die vorliegende Erfindung kam mit der Unterstützung der Regierung auf der Grundlage des von dem US Department of Energy zuerkannten Vertrages Nr. DE-FC04-02AL67606 zustande. Die Regierung hat bestimmte Rechte an der Erfindung.

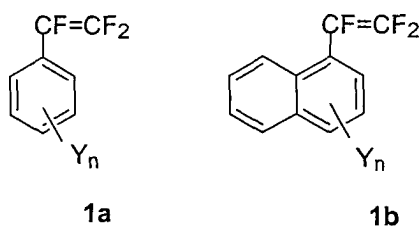
HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Elektrochemische Zellen, wie beispielsweise Brennstoffzellen und Lithiumionenbatterien sind bekannt. Je nach Betriebsbedingungen stellt der jeweilige Zellentyp besondere Anforderungen an die Elektrolyten, die in ihm zur Anwendung kommen. Bei Brennstoffzellen wird dieser im typischen Fall durch die Art des Brennstoffes bestimmt, wie beispielsweise Wasserstoff oder Methanol, die zum Betreiben der Zelle verwendet werden, sowie durch die Zusammensetzung der Membran, die zum Trennen der Elektroden verwendet wird. Brennstoffzellen mit Protonaustauschmembran, die mit Wasserstoff als Brennstoff betrieben werden, ließen sich bei höheren Betriebstemperaturen betreiben als die gegenwärtig zum Einsatz gelangenden, um den Vorteil von Zuführströmen mit geringerer Reinheit zu nutzen, eine verbesserten Elektrodokinetik, einen besseren Wärmedurchgang von dem Brennstoffzellenstapel, um dessen Kühlung zu verbessern. Außerdem wird die Abwärme in einer nützlichen Form eingesetzt. Wenn derzeitige Brennstoffzellen jedoch bei mehr als 100°C betrieben werden müssen, müssen sie unter Druck gesetzt werden, um eine angemessene Hydratation aufrechtzuerhalten, wie sie für Protonenaustauschmembranen typisch ist, um brauchbare Werte der Protonenleitfähigkeit zu unterstützen.

[0003] Es gibt einen anhaltenden Bedarf zur Auffindung neuartiger gepfropfter Filme, mit denen die Leistung der letzten Generation elektrochemischer Zellen verbessert wird, wie beispielsweise Brennstoffzellen und Lithiumionenbatterien, um neuartige Membranmaterialien zu entwickeln, die eine ausreichende Protonenleitfähigkeit bei geringeren Hydratationsgraden aufrecht erhalten.

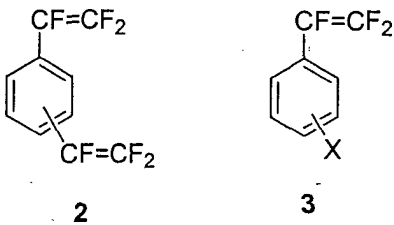
ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0004] In einem ersten Aspekt gewährt die Erfindung ein fluoriertes Ionenaustauschpolymer, das hergestellt wird, indem ein Monomer auf ein Basispolymer gepfropft wird, wobei das Monomer zum Pfropfen ausgewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus der Struktur 1a, Struktur 1b und Mischungen davon:



worin Y ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus $-R_FSO_2F$ (Sulfonylfluorid), $-R_FSO_3M$ (Fluorsulfonsäure oder Salz), $-R_FSO_2NH_2$ (Fluorsulfonamid) und $-R_FSO_2N(M)SO_2R_F^2$ (Imid); worin M H ist, an Alkalikation oder Ammonium; und R_F^- und R_F^Z -Gruppen sind perfluoriert oder teilfluoriert und können wahlweise Ether-Sauerstoffe einbeziehen; sowie n beträgt zwischen 1 und 2 bei 1a oder n beträgt zwischen 1 und 3 bei 1b.

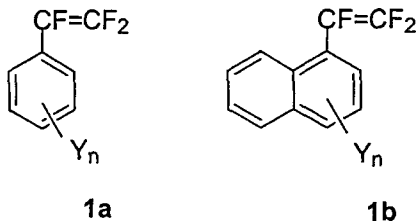
[0005] In dem ersten Aspekt gewährt die Erfindung das Monomer zum Pfropfen, das ferner Comonomere aufweist, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Verbindungen, die eine einzelne oder mehrfache Vinyl-Gruppen enthalten, wie beispielsweise Divinylbenzol, Triallylcyanurat, sowie Monomere mit der Struktur 2, 3 oder Mischungen davon:



worin X Wasserstoff ist, Halogen, Alkyl oder Perfluoralkyl, in das Sauerstoff einbezogen sein kann.

[0006] In einem zweiten Aspekt gewährt die Erfindung ein Verfahren zum Pfropfen für die Herstellung des ionischen Polymers, umfassend:

(a) Erzeugen einer Monomierzusammensetzung, die in unvermischter Form, in Emulsionsform oder in Form einer Lösung ein Monomer zum Pfropfen aufweist; wobei das Monomer zum Pfropfen ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Struktur 1a, 1b und Mischungen davon:



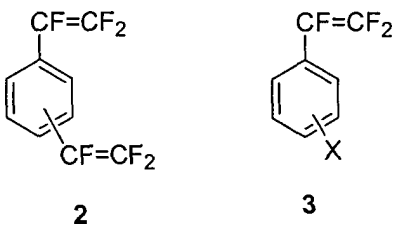
worin Y ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus $-R_FSO_2F$ (Sulfonylfluorid), $-R_FSO_3M$ (Fluorsulfonsäure oder Salz), $-R_FSO_2NH_2$ (Fluorsulfonamid) und $-R_FSO_2N(M)SO_2R_F^2$ (Imid); worin M H ist, an Alkalikation oder Ammonium; und R_F^- und R_F^2 -Gruppen sind perfluoriert oder teilfluoriert und können wahlweise Ether-Sauerstoffe einbeziehen; sowie

n beträgt zwischen 1 und 2 bei 1a oder n beträgt zwischen 1 und 3 bei 1b;

(b) Bestrahlen eines Basispolymers mit ionisierender Strahlung und

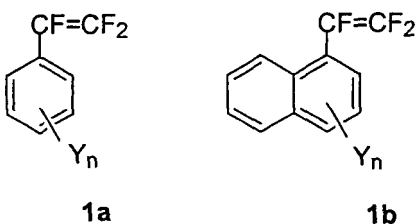
(c) Kontaktieren des Basispolymers mit der Monomierzusammensetzung aus Schritt (a) bei einer Temperatur von etwa 0° bis etwa $120^\circ C$ für etwa 0,1 bis etwa 500 Stunden. Die Schritte (b) und (c) können gleichzeitig oder nacheinander ausgeführt werden.

[0007] In dem zweiten Aspekt gewährt die Erfindung außerdem die Monomere zum Pfropfen, die ferner Comonomere aufweisen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Verbindungen, die einzelne oder mehrfache Vinyl-Gruppen enthalten, wie beispielsweise Divinylbenzol, Triallylcyanurat und Monomere mit der Struktur 2, 3 oder Mischungen davon:



worin X Wasserstoff ist, Halogen, Alkyl oder Perfluoralkyl, in das Sauerstoff einbezogen sein kann.

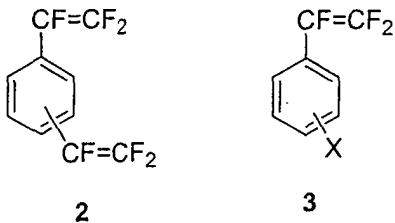
[0008] In einem dritten Aspekt gewährt die Erfindung eine mit Katalysator beschichtete Membran, aufweisend eine Polymerelektrolytmembran, worin die Polymerelektrolytmembran ein fluoriertes Ionenaustauschpolymer aufweist, das hergestellt wird durch Pfropfen eines Monomers auf ein Basispolymer wobei das Monomer zum Pfropfen ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Struktur 1a und 1b und Mischungen davon:



worin Y ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus $-R_FSO_2F$ (Sulfonylfluorid), $-R_FSO_3M$ (Fluorsulfonsäure

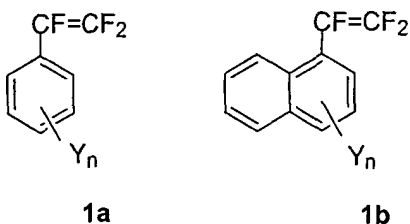
oder Salz), $-R_FSO_2NH_2$ (Fluorsulfonamid) oder $-R_FSO_2N(M)SO_2R_F^2$ (Imid); worin M H ist, an Alkalikation oder Ammonium; und die R_F - und R_F^2 -Gruppen sind perfluoriert oder teilfluoriert und können wahlweise Ether-Sauerstoffe einbeziehen; sowie
n beträgt zwischen 1 und 2 bei 1a oder n beträgt zwischen 1 und 3 bei 1b.

[0009] Wahlweise weisen die Monomere zum Pfropfen ferner Comonomere auf, die ausgewählt sind aus Verbindungen, die einzelne oder mehrfache Vinyl-Gruppen enthalten, wie beispielsweise Divinylbenzol, Triallylcyanurat und Monomere mit der Struktur 2, 3 oder Mischungen davon:



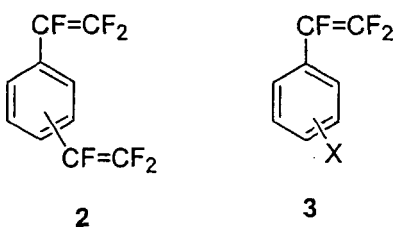
worin X Wasserstoff ist, Halogen, Alkyl oder Perfluoralkyl, in das Sauerstoff einbezogen sein kann.

[0010] In einem vierten Aspekt gewährt die Erfindung eine Membranelektrodengruppe, die eine Polymerelektrolytmembran aufweist mit einer ersten Oberfläche und einer zweiten Oberfläche, wobei die Polymerelektrolytmembran ein fluoriertes Ionenaustauschpolymer aufweist, das hergestellt wird durch Pfropfen eines Monomers auf einen Basispolymerfilm, wobei das Monomer zum Pfropfen ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Struktur 1a, Struktur 1b und Mischungen davon:



worin Y ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus $-R_FSO_2F$ (Sulfonylfluorid), $-R_FSO_3M$ (Fluorsulfonsäure oder Salz), $-R_FSO_2NH_2$ (Fluorsulfonamid) und $-R_FSO_2N(M)SO_2R_F^2$ (Imid); worin M H ist, an Alkalikation oder Ammonium; und die R_F - und R_F^2 -Gruppen sind perfluoriert oder teilfluoriert und können wahlweise Ether-Sauerstoffe einbeziehen; sowie
n beträgt zwischen 1 und 2 bei 1a oder n beträgt zwischen 1 und 3 bei 1b.

[0011] Wahlweise weisen die Monomere zum Pfropfen ferner Comonomere auf, die ausgewählt sind aus Verbindungen, die einzelne oder mehrfache Vinyl-Gruppen enthalten, wie beispielsweise Divinylbenzol, Triallylcyanurat und Monomere mit der Struktur 2, 3 oder Mischungen davon:

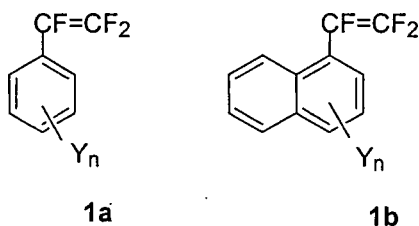


worin X Wasserstoff ist, Halogen, Alkyl oder Perfluoralkyl, in das Sauerstoff einbezogen sein kann.

[0012] In dem vierten Aspekt weist die Membranelektrodengruppe ferner mindestens eine Elektrode auf, die hergestellt ist aus einer Elektrokatalysator-Beschichtungszusammensetzung, die auf der ersten und zweiten Oberfläche der Membran vorhanden ist. Außerdem weist sie mindestens einen Gasdiffusionsträger auf. Alternativ weist die Membranelektrodengruppe ferner eine Gasdiffusionselektrode auf, die auf den ersten und zweiten Oberflächen der Membran vorhanden ist, wobei die Gasdiffusionselektrode einen Gasdiffusionsträger und eine Elektrode aufweist, die hergestellt ist aus einer einen Elektrokatalysator enthaltenden Zusammensetzung.

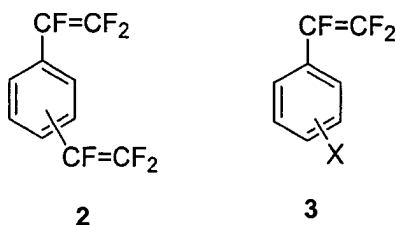
[0013] In einem fünften Aspekt gewährt die Erfindung eine elektrochemische Zelle, wie beispielsweise eine Brennstoffzelle, die eine Membranelektrodengruppe aufweist, wobei die Membranelektrodengruppe eine Polymerelektrolytmembran mit einer ersten Oberfläche und einer zweiten Oberfläche aufweist, wobei die Poly-

merelektrolytmembran ein fluoriertes Ionenaustauschpolymer aufweist, das hergestellt wird durch Pfropfen eines Monomers auf ein Basispolymer, wobei das Monomer zum Pfropfen ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Struktur 1a, Struktur 1b und Mischungen davon:



worin Y ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus $-R_FSO_2F$ (Sulfonylfluorid), $-R_FSO_3M$ (Fluorsulfonsäure oder Salz), $-R_FSO_2NH_2$ (Fluorsulfonamid) und $-R_FSO_2N(M)SO_2R_F^2$ (Imid); worin M H ist, an Alkalkation oder Ammonium; und die R_F^- und R_F^2 -Gruppen sind perfluoriert oder teilfluoriert sind und können wahlweise Ether-Sauerstoffe einbeziehen; sowie n beträgt zwischen 1 und 2 bei 1a oder n beträgt zwischen 1 und 3 bei 1b.

[0014] Wahlweise weisen die Monomere zum Pfropfen ferner Comonomere auf, die ausgewählt sind aus Verbindungen, die einzelne oder mehrfache Vinyl-Gruppen enthalten, wie beispielsweise Divinylbenzol, Triallylcyanurat und Monomere mit der Struktur 2, 3 oder Mischungen davon:



worin X Wasserstoff ist, Halogen, Alkyl oder Perfluoralkyl, in das Sauerstoff einbezogen sein kann.

[0015] In dem fünften Aspekt weist die Brennstoffzelle ferner mindestens eine Elektrode auf, die aus einer einen Elektrokatalysator enthaltenden Zusammensetzung hergestellt ist, z.B. eine Anode und eine Kathode, die auf den ersten und zweiten Oberflächen der Polymerelektrolytmembran vorhanden sind. Außerdem weist sie mindestens einen Gasdiffusionsträger auf. Alternativ weist die Membranelektrodengruppe in der Brennstoffzelle ferner eine Gasdiffusionselektrode auf, die auf den ersten und zweiten Oberflächen der Membran vorhanden ist, wobei die Gasdiffusionselektrode einen Gasdiffusionsträger und eine Elektrode aufweist, die hergestellt ist aus einer einen Elektrokatalysator enthaltenden Zusammensetzung.

[0016] In dem fünften Aspekt weist die Brennstoffzelle ferner ein Mittel zum Zuführen eines Brennstoffes zur Anode auf, ein Mittel zum Zuführen von Sauerstoff zu der Kathode, ein Mittel zum Verbinden der Anode und Kathode mit einem externen Lastwiderstand, Wasserstoff oder Methanol in flüssigem oder gasförmigem Zustand im Kontakt mit der Anode sowie Sauerstoff im Kontakt mit der Kathode. Der Brennstoff befindet sich in der flüssigen oder dampfförmigen Phase. Einige geeignete Brennstoffe schließen Wasserstoff ein; Alkohole, wie beispielsweise Methanol und Ethanol; Ether, wie beispielsweise Diethylether, usw.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0017] [Fig. 1](#) ist eine schematische Darstellung einer einzelnen Zellengruppe.

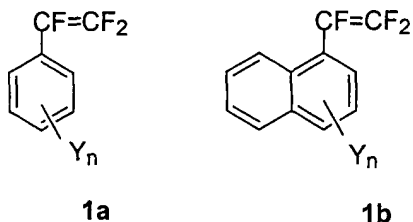
[0018] [Fig. 2](#) ist eine schematische Darstellung der unteren Einspannvorrichtung für eine 4-Elektrodenzelle für eine Messung der Flächenleitfähigkeit.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG FLUORIERTES IONENAUSTAUSCHPOLYMER:

[0019] Die erfindungsgemäßen fluorierten Ionenaustauschpolymere sind als Polymerelektrolytmembranen in Brennstoffzellen verwendbar, in Chloralkalizellen, Batterien, Elektrolysezellen, Ionenaustauschmembranen, Sensoren, elektrochemischen Kondensatoren und modifizierten Elektroden.

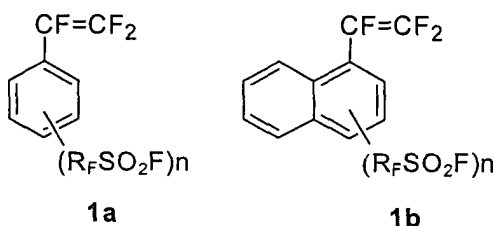
FLUORIERTE, SCHWEFEL ENTHALTENDE MONOMERE:

[0020] Das fluorierte Ionenaustauschpolymer wird hergestellt, indem ein Monomer auf ein Basispolymer gepfropft wird, wobei das Monomer zum Pfropfen ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Struktur 1a, Struktur 1b und Mischungen davon:



worin Y $-R_FSO_2F$ (Sulfonylfluorid) ist, $-R_FSO_3M$ (Fluorsulfonsäure oder Salz), $-R_FSO_2NH_2$ (Fluorsulfonamid) oder $-R_FSO_2N(M)SO_2R_F^2$ (Imid); worin M H ist, an Alkalkation oder Ammonium; und die R_F – und R_F^2 -Gruppen sind perfluoriertes oder teilfluoriertes Alkylen und können wahlweise Ether-Sauerstoffe einbeziehen; und n beträgt zwischen 1 und 2 bei 1a oder n beträgt zwischen 1 und 3 bei 1b. Einige geeignete perfluorierte Alkylen-Gruppen R_F , die wahlweise Ether-Sauerstoffe enthalten können, werden ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus: $(CF_2)_q$, worin q 1 bis 20 beträgt, $(CF_2)_qOCF_2CF_2$, worin q Null bis 12 beträgt und $(CF_2CF(CF_3)O)_qCF_2CF_2$, worin q 1 bis 8 beträgt. Im typischen Fall wird R_F ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus $(CF_2)_q$, worin q 1 bis 4 beträgt; $(CF_2)_qOCF_2CF_2$, worin q Null bis 6 beträgt, und $(CF_2CF(CF_3)O)_qCF_2CF_2$, worin q 1 oder 2 beträgt. Die R_F^2 -Gruppen werden im typischen Fall ausgewählt aus Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl und Phenyl, wobei jede von diesen teilfluoriert oder perfluoriert sein kann. Noch typischer werden die R_F^2 -Gruppen ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Perfluormethyl, Perfluorethyl und Perfluorphenyl.

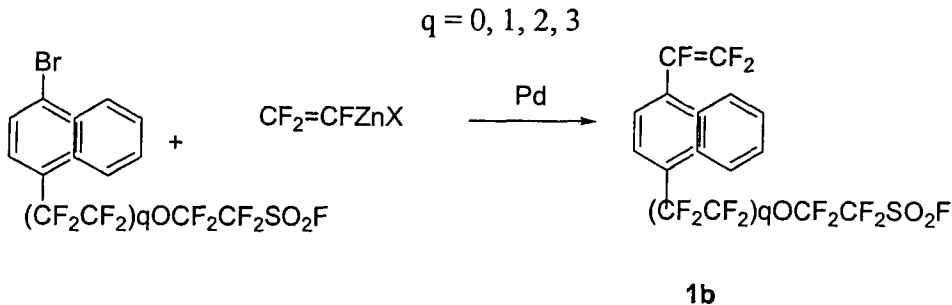
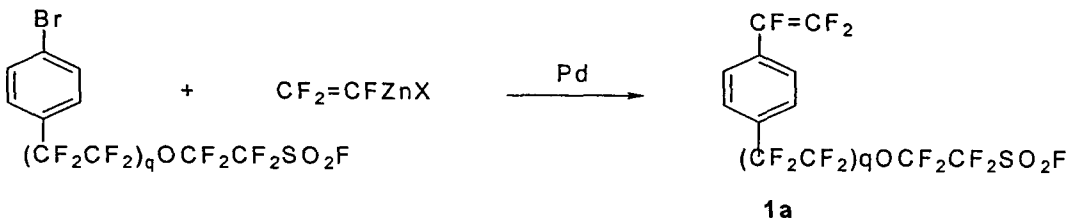
[0021] Im typischen Fall werden die Monomere, die über Sulfonylfluorid-Gruppen verfügen, dargestellt durch die Strukturen 1a oder 1b:



[0022] Die Sulfonylfluorid-Gruppen können in die Form einer Säure, Metallsalz, Amid oder Imid entweder vor der Pfropfreaktion oder nach der Pfropfreaktion umgewandelt werden.

SYNTHESE VON MONOMEREN:

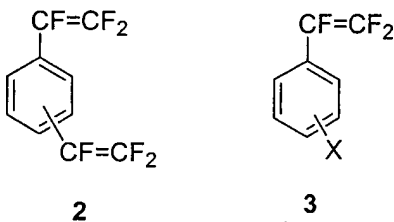
[0023] Monomere mit der Struktur 1 wurden hergestellt mit Hilfe einer mit Pd katalysierten Reaktion von Trifluorvinylzink als Reagens mit Arylbromid, das aus A. Feiring (Feiring et al., J. Fluorine Chem., 105, 129, 2000) erhalten wurde. Das Vinylzink-Reagens wurde hergestellt aus der Reaktion von $CF_2=CFBr$ und Zinkpulver in DMF (Burton et al, JOC 53, 2714, 1988).



$q = 0, 1, 2, 3$

COMONOMERE:

[0024] Die Monomere zum Pfropfen können wahlweise Comonomere zur Verbesserung des Prozesses des Pfropfens einschließen oder zur Verbesserung von Eigenschaften, wie beispielsweise Festigkeit oder Beständigkeit gegen Quellen durch Lösemittel. Comonomere lassen sich während der Pfropfreaktion zusammen mit Monomeren einführen, die die Strukturen 1a oder 1b haben. Die Comonomere müssen zur Copolymerisation mit Monomeren 1a oder 1b unter radikalischen Bedingungen in der Lage sein. Geeignete vernetzende Monomere weisen Comonomere auf, die ausgewählt sind aus Verbindungen, die mehrfache Vinyl-Gruppen enthalten, wie beispielsweise Divinylbenzol, Triallylcyanurat, oder Verbindungen mit der Struktur 2. Zusätzliche geeignete Comonomere schließen substituierte Trifluorstyrol-Monomere mit der Struktur



worin X Wasserstoff ist, Halogen, Alkyl oder Perfluoralkyl, in das Sauerstoff einbezogen sein kann. Einige geeignete Substituenten X sind Wasserstoff, Halogen, wie beispielsweise Cl, Br, F oder I; lineare oder verzweigte Perfluoralkyl-Gruppen, worin die Alkyl-Gruppe 1C bis 10C Kohlenstoffatome aufweist; oder eine Perfluoralkyl-Gruppe, die Sauerstoff, Chlor oder Brom enthält, und worin die Perfluoralkyl-Gruppe 1C bis 10C Kohlenstoffatome aufweist. Typischer werden Substituenten X ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Chlor, Fluor, Methyl, Ethyl, Methoxy, Perfluormethyl, Perfluorethyl, Perfluorbutyl, Perfluormethoxy und $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_3$.

BASISPOLYMER:

[0025] Das Basispolymer, das bei der Pfropfreaktion als Substrat zur Anwendung gelangt, kann ein Homopolymer sein oder aus mehreren Comonomeren aufgebaut sein. Das Basispolymer wird im typischen Fall so ausgewählt, dass es dem fertigen gepfropften Polymer die gewünschten mechanischen Eigenschaften vermittelt, gegenüber der zur Aktivierung des Polymers beim Pfropfen verwendeten Bestrahlung stabil ist und unter den Bedingungen stabil ist, denen es während der Anwendung ausgesetzt ist. Bei Separatoren oder Membranen ist es wünschenswert, dass das Basispolymer in Form eines Films vorliegt, obgleich auch andere Formen je nach der elektrochemischen Anwendung wünschenswert sein können. Geeignete Materialien schließen in der Regel Homopolymere oder Copolymere von nichtfluorierten, fluorierten und perfluorierten Monomeren ein. Teilfluorierte oder vollständig fluorierte Polymere vermitteln oftmals eine chemische Beständigkeit und sind bevorzugt. Einige typische Basispolymere schließen Poly(ethylentetrafluorethylen)-Termonomer (ETFE) ein, das ein Terpolymer aus Ethylen und Tetrafluorethylen (TFE) im Bereich von 35:65 bis 65:35 (Molverhältnisse) mit 1% bis 10 Mol.% eines Termonomers aufweist, Perfluorbutylethylen im Fall von DuPont Tefzel®; ETFE-Copolymere verwenden außerdem auch andere Termonomere (Neoflon® ETFE); ECTFE, das ein Copolymer aus

Ethylen und Chlortrifluorethylen aufweist; FEP, das ein Copolymer von TFE und Hexafluorpropylen (HFP) aufweist und wahlweise eine geringe Menge (1% bis 3 Mol.%) an Perfluoralkylvinylether (PAVE) enthält, gewöhnlich Perfluorpropylvinylether (PPVE) oder Perfluorethylvinylether (PEVE); PFA, das ein Copolymer von TFE und PAVE aufweist, worin PAVE PPVE oder PEVE sein kann; MFA, das ein Copolymer von TFE, PMVE und PPVE aufweist; PTFE, das ein Homopolymer von TFE aufweist; modifiziertes PTFE, das bis zu 0,5 Mol.% anderes Monomer enthält und in der Regel ein PAVE; PVF, das ein Polymer von Vinylfluorid (VF) aufweist; PVDF, das ein Polymer von Vinylidenfluorid (VF2) aufweist; Copolymere von VF2 und HFP, die unter dem Warenzeichen KynarFlex[®] und Viton[®] A von Atofina vertrieben werden sowie von DuPont; Polyethylen und Polypropylen. Der Begriff "modifiziert" unterscheidet diese Polymere von Copolymeren des TFE. Die modifizierten PTFE-Polymere sind den PTFE ähnlich, in der Schmelze nicht verarbeitungsfähig.

[0026] Im typischen Fall wird das Basispolymer ausgewählt aus: Poly(ethylen-tetrafluorethylen), Poly(ethylen-tetrafluorethylen)-Termonomer (Tefzel[®], Neoflon[®] ETFE); Poly(tetrafluorethylen-hexafluorpropylen) (Teflon[®] FEP); Poly(tetrafluorethylenperfluorvinylether) (Teflon[®] PFA), Polytetrafluorethylen (Teflon[®] PTFE); Poly(ethylenchlortrifluorethylen); Poly(vinylidenfluorid) (Kynar[®] oder Solef[®]); Poly(vinylidenfluoridhexafluorpropylen) (Kynar[®] Flex). Noch typischer wird das Basispolymer ausgewählt aus Poly(ethylen-tetrafluorethylen)-Termonomer, Poly(tetrafluorethylen-hexafluorpropylen), Poly(tetrafluorethylen-perfluorpropylvinylether) und Poly(vinylidenfluorid).

VERFAHREN ZUM HERSTELLEN GEPFROPFTER POLYMERE UND MEMBRANEN:

[0027] Das fluorierte Ionenaustauschpolymer kann hergestellt werden mit Hilfe eines Pfropfprozesses, umfassend die Schritte:

- (a) Erzeugen einer Monomerzusammensetzung, die Monomere aufweist, welche die Strukturen 1a oder 1b haben, zusammen mit wahlweisen Comonomeren in unvermischter Form, in Form einer Emulsion oder in Form einer Lösung,
- (b) Bestrahlen eines Basispolymers und typischerweise in Form eines Films mit ionisierender Strahlung,
- (c) Kontaktieren des Basispolymers mit der Monomerzusammensetzung aus Schritt (a) bei einer Temperatur von etwa 0° bis etwa 120°C für etwa 0,1 bis etwa 500 Stunden. Die Schritte (b) und (c) können gleichzeitig oder nacheinander ausgeführt werden.

[0028] Die in dem Pfropfprozess verwendeten Monomere werden ausgewählt aus Monomeren von 1a oder 1b zusammen mit wahlweisen Comonomeren entsprechend der vorstehenden Beschreibung unter "fluoriertes Ionenaustauschpolymer". Basispolymere, die für das Verfahren nach dem zweiten Aspekt geeignet sind, schließen allgemein Homopolymere oder Copolymere von fluorierten oder perfluorierten Monomeren ein. Oftmals vermitteln teilfluorierte oder vollständig fluorierte Polymere chemische Beständigkeit, weshalb diese bevorzugt sind. Vorzugsweise wird das Basispolymer aus den vorstehend aufgeführten Vertretern ausgewählt.

[0029] In dem Basispolymer können Freie Radikale erzeugt werden, um Bindungsstellen für die unter Anwendung von Strahlung aufpfropfenden Monomere zu erzeugen. Sofern das Basispolymer in Form eines Films vorliegt, sind die Filme als bestrahlte Filme bekannt. Die Strahlungsdosis sollte ausreichend sein, damit man den gewünschten Pfropfgrad erreichen kann, sollte jedoch nicht zu hoch sein, dass ein übermäßiger Strahlungsschaden hervorgerufen wird. Der Pfropfgrad ist definiert als (Gewicht des gepfropften Polymers des Basispolymers)/(Gewicht des Basispolymers). Die Strahlung kann in Form von Elektronenstrahlen, Gammastrahlen oder Röntgenstrahlen bereitgestellt werden. Eine Bestrahlung mit Elektronenstrahlen wird im typischen Fall mit einer hohen Dosisrate ausgeführt, die für eine kommerzielle Produktion vorteilhaft sein kann. Die Bestrahlung kann ausgeführt werden, während sich das Basispolymer im Kontakt mit den Monomeren zum Pfropfen befindet (gleichzeitige Bestrahlung und Pfropfen). Sofern allerdings die Freien Radikale des Basispolymers ausreichend stabil sind, kann die Bestrahlung zuerst erfolgen und in einem nachfolgenden Schritt das Basispolymer in Kontakt mit den Monomeren zum Pfropfen gebracht werden (Pfropfen nach der Bestrahlung). Basispolymere, die für eine Methode des Pfropfens nach der Bestrahlung geeignet sind, sind normalerweise fluorierte Polymere. In diesem Fall kann die Bestrahlung typischerweise unterhalb von Umgebungstemperaturen erfolgen, indem das Basispolymer beispielsweise mit Trockeneis gekühlt wird und bei einer ausreichend niedrigen Temperatur aufbewahrt werden kann, um ein Zerfall der Freien Radikale vor seiner Verwendung in der Pfpreaktion zu vermeiden.

[0030] Bei einigen Substanzen, wie beispielsweise Poly(ethylen-tetrafluorethylen) kann die Bestrahlung in Gegenwart von Sauerstoff oder in einer sauerstofffreien Umgebung erfolgen und in beiden Fällen ein akzeptabler Pfropfgrad erzielt werden. Vorzugsweise wird das Pfropfen in einem inerten Gas ausgeführt, wie beispielsweise Stickstoff oder Argon. Dieses kann dadurch erreicht werden, dass Filme aus dem Basispolymer

im Inneren einer Box mit inerter Atmosphäre geladen werden, in die Sauerstoff-Trägerbeutel gegeben werden, die Box verschlossen wird (mit oder ohne Monomere zum Pfpfropfen sowie Lösemittel) und anschließend bestrahlt wird. Im Fall eines Pfpfropfens nach der Bestrahlung kann das Basispolymer dann auch in einer sauerstofffreien Umgebung vor und während der Pfpfropfreaktion aufbewahrt werden.

[0031] Die Pfpfropfreaktion wird ausgeführt, indem das Basispolymer einer Monomerzusammensetzung ausgesetzt wird, die die Monomere zum Pfpfropfen enthält. Im einfachsten Fall können als die Monomerzusammensetzung flüssige Monomere in unvermischter Form verwendet werden. Im Allgemeinen ist es wünschenswert, die Menge des in der Pfpfropfreaktion zur Anwendung gelangenden fluorierten Monomers herabzusetzen, was dadurch erfolgt, dass es unter Erzeugung einer Emulsion oder einer Lösung mit einem Lösemittel verdünnt wird, das somit das Gesamtarbeitsvolumen der Zusammensetzung zum Pfpfropfen erhöht. Die Monomerzusammensetzung kann so als eine Emulsion angesetzt werden, indem die Monomere mechanisch oder mit Ultraschall mit Wasser und/oder Alkoholen, wie beispielsweise Isopropanol, und fluorierten oder nichtfluorierten Tensiden gemischt werden, wie beispielsweise fluorierten Carbonsäuresalzen und im typischen Fall Ammoniumperfluorooctanoat und Ammoniumfluorooctansulfonat. Eine dritte anwendbare Form für die Monomerzusammensetzung ist eine Lösung der Monomere in einem inerten organischen Lösemittel. Typische Lösemittel schließen ein: Toluol, Benzol, Halogenbenzole und Fluorkohlenstoffe, wie beispielsweise Perfluorether, Fluorchlorkohlenstoffe, wie beispielsweise 1,1,2-Trichlortrifluorethan, Chlorkohlenstoffe, wie beispielsweise CH_2Cl_2 , $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$, und Kohlenwasserstoffe. In dem Verfahren zum Herstellen gepfpfropfter Polymere durch Pfpfropfen mit Lösemitteln können auch Fluoralkylbenzol-Lösemittel verwendet werden. Bevorzugte Fluoralkylbenzol-Lösemittel sind Trifluormethylbenzol(α,α,α -Trifluortoluol), 1,3-Bis(trifluormethyl)benzol und 1,4-Bis(trifluormethyl)benzol sowie (Pentafluorethyl)benzol, wobei Trifluormethylbenzol am meisten bevorzugt ist. Wir haben festgestellt, dass aromatische Verbindungen, die mit fluorierten aliphatischen Gruppen substituiert sind, bei Verwendung als Lösemittel für die fluorierten Vinyl-Monomere hohe Geschwindigkeiten zum Pfpfropfen von Monomeren auf fluorierten Basispolymeren gewähren. Die Pfpfropflösung kann Mischungen von dem (den) Monomer(en) zum Pfpfropfen und dem Lösemittel umfassen, wobei der Molanteil des Lösemittels in der Mischung zwischen 1 % und 99% liegt und noch typischer zwischen 5% und 90%. Das Pfpfropfen wird durch Kontaktieren der Filme des Basispolymers während der Bestrahlung oder nach der Bestrahlung mit der Monomerzusammensetzung erreicht und indem Filme bei 0° bis 120°C für 0,1 bis 500 Stunden gehalten werden. Typische Temperaturen sind 25° bis 100°C und noch typischer 35° bis 90°C und besonders typisch 40° bis 80°C. Typische Zeiten sind 10 min bis 300 Stunden und noch typischer 1 Stunde bis 200 Stunden und besonders typisch 1 Stunde bis 100 Stunden. Nach der Pfpfropfreaktion lassen sich das Lösemittel und nicht umgesetztes Monomer durch Extraktion mit einem niedrig siedenden Lösemittel oder durch Abdampfen entfernen. Das gepfpfropfte Polymer kann auch mit einem Lösemittel extrahiert werden, um etwaiges Polymer zu entfernen, das in dem Film gebildet worden ist und nicht an dem Basisfilm gepfpfropft wurde.

HERSTELLUNG IONISCHER POLYMERE:

[0032] Einer der Vorteile der vorliegenden Erfindung gegenüber gepfpfropften Membranen im Stand der Technik ist die leichte Umwandlung der Fluorsulfonylfluoride in die Säureform ohne Verwendung von Sulfonierungsreagentien. Polymere, die mit den Monomeren gepfpfropft sind, welche Sulfonylfluorid-Seitengruppen tragen, können mit Basen hydrolysiert werden, wie beispielsweise MOH oder M_2CO_3 ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{NH}_4$) oder MOH in MeOH und/oder DMSO und Wasser. Die Hydrolyse wird gewöhnlich bei Raumtemperatur bzw. bis zu 100°C und bevorzugt bei Raumtemperatur bis zu 80°C ausgeführt. Die Behandlung von polymeren Salzen mit Säuren, wie beispielsweise HNO_3 , ergab polymere Säuren. Bei polymeren Substraten, wie beispielsweise PVDF, die gegenüber einer starken Base anfällig sind, werden vorzugsweise die schwächeren Carbonat-Basen verwendet, bei denen eine Zersetzung des Substrats vermieden wird.

ELEKTROCHEMISCHE ZELLEN:

[0033] Wie in [Fig. 1](#) gezeigt, umfasst eine elektrochemische Zelle, wie beispielsweise eine Brennstoffzelle, eine mit Katalysator beschichtete Membran (CCM) (10) in Kombination mit mindestens einem Gasdiffusionsträger (GDB) (13), um eine nichtverfestigte Membranelektrodengruppe (MEA) zu bilden. Die mit Katalysator beschichtete Membran (10) weist eine Ionenaustausch-Polymermembran (11) auf, wie sie vorstehend diskutiert wurde, sowie Katalysatorschichten oder Elektroden (12), die aus der Elektrokatalysator-Beschichtungszusammensetzung erzeugt worden sind. Die Brennstoffzelle ist darüber hinaus mit einem Einlass (14) für Brennstoff ausgestattet, wie beispielsweise flüssige oder gasförmige Alkohole, z.B. Methanol oder Ethanol; oder Ethern, z.B. Diethylether, usw., mit einem Anodenauslass (15), einem Kathodengaseinlass (16), einem Kathodengasauslass (17), mit Aluminiumabschlussblöcken (18), die miteinander über Verbindungsstangen (nicht gezeigt) verbunden sind, über eine Dichtung zum Abdichten (19), über eine elektrische Isolierschicht (20), über

Graphit-Stromkollektorblöcken mit Strömungsfeldern für die Gasverteilung (21) sowie mit goldplattierten Stromkollektoren (22).

[0034] Alternativ lassen sich die Gasdiffusionselektroden, die einen Gasdiffusionsträger mit einer Schicht aus einer Elektrokatalysator-Beschichtungszusammensetzung darauf aufweisen, in Kontakt mit einer festen Polymerelektrolytmembran unter Erzeugung der MEA bringen.

[0035] Die Elektrokatalysator-Beschichtungszusammensetzungen, die zum Aufbringen der Katalysatorschichten als Elektroden auf den CCM (10) oder auf die GDE verwendet werden, weisen eine Kombination von Katalysatoren und Bindemitteln auf, die in für die Bindemittel geeigneten Lösemitteln dispergiert sind, und können andere Materialien zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit, der Haftung und der Haltbarkeit einschließen. Die Katalysatoren können ungeträgert sein oder geträgert sein und sind im typischen Fall Katalysator-auf-Kohlenstoff und können im Bezug auf die Zusammensetzung in Abhängigkeit von ihrer Verwendung als Anoden oder Kathoden differieren. Die Bindemittel bestehen im typischen Fall aus dem gleichen Polymer, das zur Erzeugung der Polymerelektrolytmembran (11) verwendet wird, können jedoch nach Erfordernis andere geeignete Polymerelektrolyten enthalten oder ausschließlich aus diesen zusammengesetzt sein, um die Funktion der Brennstoffzelle zu verbessern. Einige Beispiele schließen Nafion® Perfluorsulfonsäure, sulfonierte Polyethersulfone oder deren Membrane ein.

[0036] Die Brennstoffzelle nutzt eine Brennstoffquelle, die in der Gasphase oder in der flüssigen Phase vorliegen kann und die Wasserstoff, einen Alkohol oder einen Ether aufweisen kann. Der Brennstoff wird bis zu einem Grad angefeuchtet, der notwendig ist, um eine ausreichende Ionenleitfähigkeit in der festen Polymer-Elektrolytmembran aufrechtzuerhalten, wie vorstehend diskutiert wurde, so dass die Brennstoffzelle eine hohe Nutzleistung bereitstellt. In Abhängigkeit von der Betriebstemperatur kann die Brennstoffzelle bei erhöhten Drücken betrieben werden, um den erforderlichen Befeuchtungsgrad zu bewahren. Im typischen Fall wird gasförmiger, angefeuchteter Wasserstoff der Anodenkammer zugeführt oder eine Methanol/Wasser-Lösung zugeführt und der Kathodenkammer Luft oder Sauerstoff zugeführt.

MIT KATALYSATOR BESCHICHTETE MEMBRAN:

[0037] Für die Herstellung der CCM ist eine Vielzahl von Verfahren bekannt, bei denen eine Elektrokatalysator-Beschichtungszusammensetzung ähnlich derjenigen, die vorstehend beschrieben wurde, auf die feste, fluorierte Polymer-Elektrolytmembran aufgetragen wird. Einige der bekannten Verfahren schließen das Sprühen ein, Aufstreichen, Spachtelauftrag und Siebdruck, eine Abziehbildtechnik, den Klötzdruck oder Flexodruck.

[0038] In einer der Ausführungsformen der Erfindung kann die MEA (30), wie sie in [Fig. 1](#) gezeigt wird, durch thermisches Verfestigen des Gasdiffusionsträgers (GDB) mit einer CCM bei einer Temperatur unterhalb von 200°C und vorzugsweise bei 140° bis 160°C hergestellt werden. Die CCM kann aus jedem beliebigen Typ hergestellt werden, der auf dem Fachgebiet bekannt ist. In der vorliegenden Ausführungsform weist eine MEA eine feste Polymerelektrolytmembran (SPE) mit einer darauf befindlichen Schicht eines Katalysatorbindemittels auf. Der Katalysator kann geträgert sein (im typischen Fall auf Kohlenstoff) oder kann ungeträgert sein. In einem der Herstellungsverfahren wird ein Katalysatorfilm als ein Abziehbild erzeugt, indem die Katalysatoroberfläche auf einem flächigen dehäsiven Substrat aufgezogen wird, wie beispielsweise ein Kapton® Polyimid-Film (verfügbar bei der DuPont Company). Sobald die Beschichtung getrocknet ist, wird das Abziehbild auf der Oberfläche der SPE-Membran unter Aufgabe von Druck und Wärme übertragen, gefolgt von einer Entfernung des Dehäsivsubstrats, um eine mit Katalysator beschichtete Membran (CCM) mit einer Katalysatorschicht zu erzeugen, die über eine kontrollierte Dicke und Katalysatorverteilung verfügt. Alternativ kann die Katalysatorschicht direkt auf die Membran aufgebracht werden, wie beispielsweise durch Drucken und anschließendem Trocknen des Katalysatorfilms bei einer Temperatur von nicht mehr als 200°C.

[0039] Die auf diese Weise erzeugte CCM wird sodann mit einem GDB unter Erzeugung der MEA (30) verbunden. Die MEA wird erzeugt, indem die CCM und der GDB schichtweise aufgetragen werden, gefolgt von einer Verfestigung der gesamten Struktur in einem einzigen Schritt, indem bis zu einer Temperatur von nicht mehr als 200°C und vorzugsweise eine Temperatur im Bereich von 140° bis 160°C unter Anwendung von Druck erhitzt wird. Beide Seiten der MEA können in der gleichen Weise und gleichzeitig erzeugt werden. Ebenfalls könnte die Zusammensetzung der Katalysatorschicht und des GDB auf den einander gegenüberliegenden Seiten der Membran unterschiedlich sein.

[0040] Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele veranschaulicht.

BEISPIELE

MESSUNG DER FLÄCHENLEITFÄHIGKEIT

[0041] Die Flächenleitfähigkeit von Membranen wurde unter Bedingungen einer kontrollierten relativen Feuchte und Temperatur mit Hilfe einer Methode gemessen, in der der Strom parallel zur Ebene der Membran floss. Eine 4-Elektrodenmethode wurde in ähnlicher Weise angewendet, wie in dem Beitrag unter dem Titel "Proton Conductivity of Nafion® 117 As Measured by a Four-Electrode AC Impedance Method" von Y. Sone et al., in J. Electrochem. Soc., 143, 1254 (1996) beschrieben wurde, die hierin als Fundstelle einbezogen ist. Bezug nehmend auf [Fig. 2](#), wurde die untere Einspannvorrichtung (40) aus gehärteter, glasfaserverstärkter PEEK spanabhebend bearbeitet, so dass sie über vier parallele Rippen (41) verfügte und derart Rillen enthielt, dass vier Elektroden aus Platindraht mit einem Durchmesser von 0,25 mm gestützt und gehalten wurden. Der Abstand zwischen den zwei äußeren Elektroden betrug 25 mm, während der Abstand zwischen den zwei inneren Elektroden 10 mm betrug. Ein Streifen der Membran wurde auf eine Breite zwischen 10 und 15 mm und eine ausreichende Länge geschnitten, um die äußeren Elektroden abzudecken und diese geringfügig zu überragen, und auf die Oberseite der Platinelektrode gelegt. Auf die Oberseite wurde eine obere Einspannvorrichtung (nicht gezeigt), die über Rippen verfügte, die mit den Positionen der unteren Einspannvorrichtung korrespondierten, angeordnet und die zwei Einspannvorrichtungen miteinander verspannt, so dass sie die Membran mit den Platinelektroden zusammendrückten. Die Einspannvorrichtung, die die Membran enthielt, wurde in einen kleinen Druckbehälter gegeben (Druckfiltergehäuse), der zum Erhitzen in einen temperaturgeregelten Ofen mit Zwangslüftung eingesetzt wurde. Die Temperatur im Inneren des Behälters wurde mit Hilfe eines Thermoelementes gemessen. Von einer kalibrierten Pumpe Waters 515 HPLC (Waters Corporation, Milford, MA) wurde Wasser zugeführt und mit Trockenluft vereint, die von einem geeichten Mengendurchflussregler (Maximum 200 sccm) zugeführt wurde, um das Wasser in der Schlange einer Rohrleitung aus rostfreiem Stahl mit einem Durchmesser von 1,6 mm im Inneren des Ofens zu verdampfen. Die resultierende angefeuchtete Luft wurde in den Einlass des Druckbehälters eingespeist. Der Gesamtdruck im Inneren des Behälters (100 bis 345 kPa) wurde mit Hilfe eines druckgeregelten Abspannventils im Auslass eingestellt und unter Verwendung eines kapazitiven Manometers (Model 280E, Setra Systems, Inc., Boxborough, MA) gemessen. Die relative Luftfeuchtigkeit wurde unter Annahme des Verhaltens eines idealen Gases und unter Verwendung von Tabellen für den Dampfdruck von flüssigem Wasser als Funktion der Temperatur, der Gaszusammensetzung aus den zwei Durchsatzraten, der Behältertemperatur und dem Gesamtdruck berechnet. Bezug nehmend auf [Fig. 2](#), ermöglichen die Schlitze (42) in den unteren und oberen Teilen der Einspannvorrichtung den Zutritt von angefeuchteter Luft zu der Membran für eine schnelle Gleichgewichtsherstellung mit Wasserdampf. Zwischen den äußeren zwei Elektroden wurde Spannung angelegt während die resultierende Spannung zwischen den inneren zwei Elektroden gemessen wurde. Der reale Teil der AC-Impedanz (Widerstand) zwischen den inneren zwei Elektroden, R , wurde bei einer Frequenz von 1 kHz unter Verwendung eines Potentiostat/Frequenz-Messgerätes (PC4/750™ mit EIS-Software, Gamry Instruments, Warminster, PA) gemessen. Die Leitfähigkeit, κ , der Membran wurde sodann berechnet als:

$$\kappa = 1,00\text{cm}/(R \times t \times w)$$

worin t die Dicke der Membran ist und w die Breite (beide in cm).

BEISPIEL 1: BESTRAHLTE FILME

[0042] Es wurden ETFE-Filme in Dicken von 27 μm und 65 μm erhalten (Tefzel® LZ5100 und LZ5200, DuPont Company, Wilmington, DE). PVDF-Filme wurde mit einer Dicke von 50 μm erhalten (Kynar® Goodfellow Corp., Berwyn, PA). Die Filme wurden entgast und in eine mit Stickstoff gefüllte Manipulationskammer gebracht. Sie wurden auf Größe geschnitten und in gasdichten Beuteln versiegelt (ESCAL® dichte Keramikbehälter von der Mitsubishi Gas Chemical America, Inc. oder PPD-Aluminiumfolien-Siegeltaschen von Shield Pack, Inc., West Monroe, LA). In eine Metallschale wurden zum Kühlen Trockeneispellets gegeben und die Beutel mit Filmen in die Metallschale gelegt. Die Filme wurden unter Anwendung eines Elektronenstrahlbeschleunigers bestrahlt, bei dem 1 MV und ein Strom von 2 mA verwendet wurden. Es wurden bis zu 6 Filme in jeden Beutel gegeben und die Beutel bis zu 2 in der Schale übereinander gelegt. Der Strahl wurde über eine 40"-Apertur abgetastet, während die Metallschale langsam unter dem Strahl hinweg bewegt wurde. Jede Passage führte zu einer Dosismenge von 20 kGy, wobei 1 bis 15 Passagen verwendet wurden und zu Gesamtdosismengen zwischen 20 und 300 kGy führten. Die bestrahlten Filme wurden in den Beuteln unter Trockeneis oder in einer Kältemaschine aufbewahrt und bis -40°C gekühlt.

BEISPIEL 2: LÖSEMITTELPFROPFEN

[0043] Bestrahlte Filme aus Beispiel 1 mit einer Dosierung von 140 kGy wurden gewogen und in einem Glaskrug in eine mit Stickstoff gefüllte Trockenkammer gegeben. Eine Lösung von $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{F}$ und α,α,α -Trifluortoluol (1:1, Volumen/Volumen) wurde über die Filme gegossen und ein Teflon[®]-Maschensieb verwendet, um die Filme unter der Lösung zu halten. Der Krug wurde abgedeckt und für 25 Stunden bis 60°C erhitzt. Die Filme wurden aus der Monomerlösung entnommen und kurz mit α,α,α -Trifluortoluol gespült. Die gefropften Filme wurden in einem Vakuumofen bei 22°C mit einer Stickstoffspülung für 16 Stunden getrocknet. Sodann wurden die Filme in Tetrahydrofuran (THF) für 4 Stunden bei 70°C erhitzt, um weiteres restliches Lösemittel, Monomer und/oder Polymer zu entfernen, die an dem Basisfilm nicht gebunden waren. Die Filme wurden unter Umgebungsbedingungen in eine Abzugshaube getrocknet, erneut gewogen und die Aufnahme berechnet. Die Aufnahme wurde als $(w_g - w)/w$ berechnet, worin w das Anfangsgewicht des Films ist w_g das Gewicht des getrockneten gefropften Films nach der THF-Extraktion.

Film	Anfangsdicke (μm)	Dicke nach dem Pfpfen (μm)	Gewichtsaufnahme (%)
PVdF	62	72	145
ETFE	27	39	257
ETFE	65	82	284

BEISPIEL 3: HYDROLYSE UND LEITFÄHIGKEIT

[0044] Es wurde ein 65 μm -ETFE-Film mit einer 140 kGy Dosis in ähnlicher Weise wie mit der Prozedur in Beispiel 2 mit der Ausnahme gefropft, dass die Pfpfdauer auf 100 Stunden erhöht wurde. Der gefropfte Film hatte eine Dicke von 79 μm und eine Gewichtsaufnahme von 236%. Der Film wurde hydrolysiert in 10 Gew.% KOH in H_2O : MeOH:DMSO mit 5:4:1 (Gewicht/Gewicht/Gewicht) in einer Petrischale bei 50°C über Nacht (16 Stunden). Der Film wurde in deionisiertem Wasser für 5 min bei Umgebungstemperatur gespült. Der Film wurde durch Ionenaustausch in die Säureform gebracht, indem er in 14%ige Salpetersäure für 1 Stunde bei 50°C getaucht wurde, gefolgt von einem Spülen in deionisiertem Wasser, anschließend drei Mal nacheinander in deionisiertem Wasser für 15 min bei jeweils 50°C tränken lassen, wobei nach jedem Tränken gegen frisches Wasser ausgewechselt wurde. Die hydrolysierte Probe war bis zu einer Dicke von 107 μm gequollen. Die Leitfähigkeit der Membran wurde flächenbezogen gemessen, wie vorstehend beschrieben wurde, eingetaucht in Wasser bei Umgebungstemperatur, wobei 159 mS/cm ermittelt wurden. Die Leitfähigkeit der Probe wurde flächenbezogen unter kontrollierter Feuchte bei 120°C gemessen, indem von anfangs 25% auf am Ende 95% variiert wurde, wonach die Probendicke auf 84 μm auch unter Schrumpfung in der Breite geschrumpft war. Die Leitfähigkeitswerte sind in der nachfolgenden Tabelle angegeben.

RH%	Leitfähigkeit (mS/cm)
25	31
50	111
95	511

BEISPIEL 4: EMULSIONSPFROPFEN

[0045] Es wurde ein sauberer 0,51-Zweihals- oder Dreihalskolben, der mit einem Kühler ausgestattet war, der mit einem N_2 -Einlass/Auslass abgeschlossen war, sowie mit einem Rührstab, mit 100 ml deionisiertem Wasser und 8,4 ml 20%igem Ammoniumperfluorooctanoat (C8)-Lösung beladen. Die Lösung wurde mit N_2 für 30 min durchperlt. Es wurden 15 g (42,4 mMol) $\text{CF}_2=\text{CFC}_6\text{H}_4\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ zugegeben. Die resultierende Mischung wurde für 5 min mit Ultraschall behandelt, um eine milchige Emulsion zu ergeben.

[0046] Bestrahlte Filme aus Beispiel 1 mit einer Dosis von 20 kGy wurden abgewogen und in einem Glaskrug in eine mit Stickstoff gefüllte Trockenkammer gegeben. Die wie vorstehend angesetzte Emulsion wurde in den Glaskrug unter Stickstoff übertragen und ein Teflon[®]-Maschensieb verwendet, um die Filme unter der Emulsion

zu halten. Der Krug wurde unter N₂ abgedeckt und unter Rühren bei 70°C erhitzt. Nach Ablauf der in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Zeit wurden die Filme aus dem Krug entnommen und mit MeOH, Aceton und Wasser gewaschen. Die gefropften Filme wurden in einem Vakuumofen bei 70°C mit Stickstoffspülung über Nacht getrocknet und anschließend in THF für 4 Stunden bei 70°C erhitzt, um weiteres restliches Monomer und/oder Polymer zu entfernen, die nicht an dem Basisfilm gebunden waren. Die Filme wurden in einem Vakuumofen bei 70°C unter Stickstoffspülung getrocknet, erneut gewogen und die Aufnahme berechnet. Die Aufnahme wurde berechnet als $(w_g - w)/w$, worin w das Anfangsgewicht des Films und w_g das Gewicht des getrockneten gefropften Films nach der THF-Extraktion sind.

Film	Zeit (h)	Anfangsgewicht (g)	Endgewicht (g)	Gewichtsaufnahme (%)
PVdF (1 mil)	24	0,106	0,215	102,8
PVdF (1 mil)	48	0,111	0,225	102,7
PVdF (1 mil)	72	0,103	0,213	106,8
ETFE (2 mil)	24	0,200	0,393	96,5
ETFE (2 mil)	48	0,225	0,454	101,8
ETFE (2 mil)	72	0,216	0,450	108,3

BEISPIEL 5: EMULSIONSPROPFEN

[0047] Es wurde ein sauberer 0,51-Zweihals- oder Dreihalskolben, der mit einem Kühler ausgestattet war, der mit einem N₂-Einlass/Auslass abgeschlossen war, sowie mit einem Rührstab, mit 100 ml deionisiertem Wasser und 8,4 ml 20%ige C8-Lösung beladen. Die Lösung wurde mit N₂ für 30 min durchperlt. Es wurden 15 g (42,4 mMol) CF₂=CFC₆H₄OCF₂CF₂SO₂F zugegeben. Die resultierende Mischung wurde für 5 min mit Ultraschall behandelt, um eine milchige Emulsion zu ergeben.

[0048] Es wurden mit einer Dosis von 40 kGy bestrahlte Filme von Beispiel 1 gewogen und in einem Glaskrug in eine mit Stickstoff gefüllte Trockenkammer gegeben. Die wie vorstehend angesetzte Emulsion wurde in den Glaskrug unter Stickstoff übertragen und ein Teflon®-Sieb verwendet, um die Filme unter der Emulsion zu halten. Der Krug wurde unter N₂ abgedeckt und unter Rühren bei 70°C erhitzt. Nach Ablauf einer bestimmten Zeitdauer wurden die Filme aus dem Krug entnommen und mit MeOH, Aceton und Wasser gewaschen. Die gefropften Filme wurden in einem Vakuumofen bei 70°C mit Stickstoffspülung über Nacht getrocknet und anschließend in THF für 4 Stunden bei 70°C erhitzt, um weiteres restliches Monomer und/oder Polymer zu entfernen, die nicht an dem Basisfilm gebunden waren. Die Filme wurden in einem Vakuumofen bei 70°C unter Stickstoffspülung getrocknet, erneut gewogen und die Aufnahme berechnet. Die Aufnahme wurde berechnet als $(w_g - w)/w$, worin w das Anfangsgewicht des Films und w_g das Gewicht des getrockneten gefropften Films nach der THF-Extraktion sind.

Film	Zeit (h)	Anfangsgewicht (g)	Endgewicht (g)	Gewichtsaufnahme (%)
EFTE (2 mil)	24	0,237	0,279	23,2
EFTE (2 mil)	48	0,211	0,311	50,2

BEISPIEL 6: EMULSIONSPROPFEN

[0049] Es wurde ein sauberer 0,51-Zweihals- oder Dreihalskolben, der mit einem Kühler ausgestattet war, der mit einem N₂-Einlass/Auslass abgeschlossen war, sowie mit einem Rührstab, mit 100 ml deionisiertem Wasser und 8,4 ml 20%ige C8-Lösung beladen. Die Lösung wurde mit N₂ für 30 min durchperlt. Es wurden 15 g (42,4 mMol) CF₂=CFC₆H₄OCF₂CF₂SO₂F zugegeben. Die resultierende Mischung wurde für 5 min mit Ultraschall behandelt, um eine milchige Emulsion zu ergeben.

[0050] Es wurden mit einer Dosis von 140 kGy bestrahlte Filme von Beispiel 1 gewogen und in einem Glaskrug in eine mit Stickstoff gefüllte Trockenkammer gegeben. Die wie vorstehend angesetzte Emulsion wurde in den Glaskrug unter Stickstoff übertragen und ein Teflon[®]-Sieb verwendet, um die Filme unter der Emulsion zu halten. Der Krug wurde unter N₂ abgedeckt und unter Rühren bei 70°C erhitzt. Nach Ablauf einer bestimmten Zeitdauer wurden die Filme aus dem Krug entnommen und mit MeOH, Aceton und Wasser gewaschen. Die gepfropften Filme wurden in einem Vakuumofen bei 70°C mit Stickstoffspülung über Nacht getrocknet und anschließend in THF für 4 Stunden bei 70°C erhitzt, um weiteres restliches Monomer und/oder Polymer zu entfernen, die nicht an dem Basisfilm gebunden waren. Die Filme wurden in einem Vakuumofen bei 70°C unter Stickstoffspülung getrocknet, erneut gewogen und die Aufnahme berechnet. Die Aufnahme wurde berechnet als $(w_g - w)/w$, worin w das Anfangsgewicht des Films und w_g das Gewicht des getrockneten gepfropften Films nach der THF-Extraktion sind.

Film	Zeit (h)	Anfangsgewicht (g)	Endgewicht (g)	Gewichtsaufnahme (%)
ETFE (1 mil)	8	0,097	0,234	141,2
ETFE (1 mil)	24	0,116	0,477	311,2
ETFE (1 mil)	48	0,106	0,539	408,5
ETFE (1 mil)	72	0,102	0,520	409,8
ETFE (1 mil)	72	0,465	0,2,333	401,7

BEISPIEL 7: EMULSIONSPFROPFEN

[0051] Es wurde ein sauberer 0,51-Zweihals- oder Dreihalskolben, der mit einem Kühler ausgestattet war, der mit einem N₂-Einlass/Auslass abgeschlossen war, sowie mit einem Rührstab, mit 100 ml deionisiertem Wasser und 8,4 ml 20%ige C8-Lösung beladen. Die Lösung wurde mit N₂ für 30 min durchperlt. Es wurden 15 g (42,4 mMol) CF₂=CFC₆H₄OCF₂CF₂SO₂F zugegeben. Die resultierende Mischung wurde für 5 min mit Ultraschall behandelt, um eine milchige Emulsion zu ergeben.

[0052] Es wurden mit einer Dosis von 300 kGy bestrahlte Filme von Beispiel 1 gewogen und in einem Glaskrug in eine mit Stickstoff gefüllte Trockenkammer gegeben. Die wie vorstehend angesetzte Emulsion wurde in den Glaskrug unter Stickstoff übertragen und ein Teflon[®]-Sieb verwendet, um die Filme unter der Emulsion zu halten. Der Krug wurde unter N₂ abgedeckt und unter Rühren bei 70°C erhitzt. Nach Ablauf einer bestimmten Zeitdauer wurden die Filme aus dem Krug entnommen und mit MeOH, Aceton und Wasser gewaschen. Die gepfropften Filme wurden in einem Vakuumofen bei 70°C mit Stickstoffspülung über Nacht getrocknet und anschließend in THF für 4 Stunden bei 70°C erhitzt, um weiteres restliches Monomer und/oder Polymer zu entfernen, die nicht an dem Basisfilm gebunden waren. Die Filme wurden in einem Vakuumofen bei 70°C unter Stickstoffspülung getrocknet, erneut gewogen und die Aufnahme berechnet. Die Aufnahme wurde berechnet als $(w_g - w)/w$, worin w das Anfangsgewicht des Films und w_g das Gewicht des getrockneten gepfropften Films nach der THF-Extraktion sind.

Film	Zeit (h)	Anfangsgewicht (g)	Endgewicht (g)	Gewichtsaufnahme (%)
ETFE (2 mil)	3	0,197	0,211	7,1
ETFE (2 mil)	11	0,244	0,300	22,9
ETFE (2 mil)	30	0,212	0,322	51,9
ETFE (2 mil)	55	0,199	0,555	178,8
ETFE (2 mil)	120	0,897	3,172	253,6

BEISPIEL 8: HYDROLYSE UND LEITFÄHIGKEIT

[0053] Es wurde ein gepfropfter 1 mil-ETFE-Film mit einer Gewichtszunahme von 141 % in 10 Gew.%ige KOH in H₂O:MeOH:DMSO mit 5:4:1 (Gewicht/Gewicht/Gewicht) in einer Petrischale bei 50°C über Nacht zwei Tage getaucht. Der Film wurde mit deionisiertem Wasser für 5 min bei Umgebungstemperatur gespült. Der Film wurde durch Ionenaustausch in die Säureform gebracht, indem sie in 14%ige Salpetersäure für zwei Mal 2 Stunden bei 50°C getaucht wurde, gefolgt von einem Spülen in deionisiertem Wasser und anschließenden drei aufeinanderfolgenden Tränkungen in deionisiertem Wasser für 15 min bei Raumtemperatur und anschließend in Wasser für 1 Stunde gesiedet. Die hydrolysierte Probe war bis zu einer Dicke von 36 µm gequollen. Die Leitfähigkeit der Probe wurde flächenbezogen bei 120°C unter kontrollierter Feuchte gemessen, indem von 25% zu Anfang bis 95% am Ende variiert wurde. Die Leitfähigkeitswerte sind in der nachfolgenden Tabelle angegeben:

RH%	Leitfähigkeit (mS/cm)
25	17,7
50	69,8
95	368,3

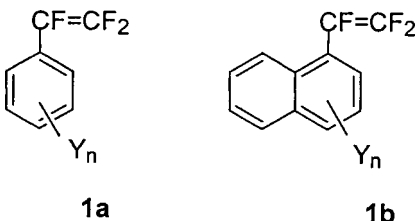
BEISPIEL 9: HYDROLYSE UND LEITFÄHIGKEIT

[0054] Es wurde ein gepfropfter 2 mil-ETFE-Film mit einer Gewichtszunahme von 23,2% in 10 Gew.%ige KOH in H₂O:MeOH:DMSO mit 5:4:1 (Gewicht/Gewicht/Gewicht) in einer Petrischale bei 50°C über Nacht zwei Tage getaucht. Der Film wurde mit deionisiertem Wasser für 5 min bei Umgebungstemperatur gespült. Der Film wurde durch Ionenaustausch in die Säureform gebracht, indem sie in 14%ige Salpetersäure für zwei Tage bei 50°C getaucht wurde, gefolgt von einem Spülen in deionisiertem Wasser bis zum neutralen Zustand und Trocknen in einem Vakuumofen bei 60°C. Die hydrolysierte Probe war bis zu einer Dicke von 64 µm gequollen. Die Leitfähigkeit der Probe wurde flächenbezogen bei 120°C unter kontrollierter Feuchte gemessen, indem von 25% zu Anfang bis 95% am Ende variiert wurde. Die Leitfähigkeitswerte sind in der nachfolgenden Tabelle angegeben:

RH%	Leitfähigkeit (mS/cm)
25	0,55
50	3,95
95	43,5

ZUSAMMENFASSUNG DER OFFENBARUNG

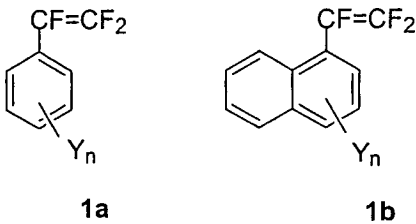
[0055] Ein fluoriertes Ionenaustauschpolymer, hergestellt durch Pfpfen eines Monomers auf ein Basispolymer, wobei das Monomer zum Pfpfen ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Struktur 1a, Struktur 1b und Mischungen davon:



worin Y ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus -R_FSO₂F (Sulfonylfluorid), -R_FSO₃M (Fluorsulfonsäure oder Salz), -R_FSO₂NH₂ (Fluorsulfonamid) und -R_FSO₂N(M)SO₂R_F² (Imid); worin M H ist, ein Alkalkation oder Ammonium; und die R_F- und R_F²-Gruppen sind perfluoriert oder teilfluoriert und können wahlweise Ether-Sauerstoffe einbeziehen; und n beträgt zwischen 1 und 2 bei 1a oder n beträgt zwischen 1 und 3 bei 1b. Diese Ionenaustauschpolymere sind in der Herstellung von mit Katalysator beschichteten Membranen und von Membranelektrodengruppen verwendbar, die in Brennstoffzellen zur Anwendung gelangen.

Patentansprüche

1. Fluoriertes Ionenaustauschpolymer, hergestellt durch Pfropfen eines Monomers auf ein Basispolymer, wobei das pfpfende Monomer ausgewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus der Struktur 1a, Struktur 1b und Mischungen davon:



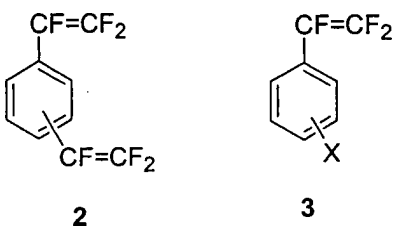
worin Y ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus $-R_FSO_2F$ (Sulfonylfluorid), $-R_FSO_3M$ (Fluorsulfonsäure oder Salz), $-R_FSO_2NH_2$ (Fluorsulfonamid) und $-R_FSO_2N(M)SO_2R^2_F$ (Imid); worin M H ist, an Alkalkation oder Ammonium; und R_F- und R^2_F- Gruppen sind perfluoriert oder teilfluoriert und können wahlweise Ether-Sauerstoffe einbeziehen; sowie n beträgt zwischen 1 und 2 bei 1a oder n beträgt zwischen 1 und 3 bei 1b.

2. Fluoriertes Ionenaustauschpolymer nach Anspruch 1, worin Y $-R_FSO_2F$ ist.

3. Fluoriertes Ionenaustauschpolymer nach Anspruch 1, worin R_F ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus $(CF_2)_q$ worin q 1 bis 20 beträgt, $(CF_2)_qOCF_2CF_2$, worin q Null bis 12 beträgt, und $(CF_2CF(CF_3)O)_qCF_2CF_2$, worin q 1 bis 8 beträgt, sowie R^2_F , ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl und Phenyl, wobei jedes von diesen teilfluoriert oder perfluoriert sein kann.

4. Fluoriertes Ionenaustauschpolymer nach Anspruch 3, worin R_F ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus $(CF_2)_q$, worin q 1 bis 4 beträgt, $(CF_2)_qOCF_2CF_2$, worin q Null bis 6 beträgt, und $(CF_2CF(CF_3)O)_qCF_2CF_2$, worin q 1 bis 2 beträgt, und R^2_F ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Perfluormethyl, Perfluorethyl und Perfluorphenyl.

5. Fluoriertes Ionenaustauschpolymer nach Anspruch 1, worin die Monomere zum Pfropfen ferner Comonomere aufweisen, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Verbindungen, die eine einzelne Vinyl-Gruppe enthalten, aus Verbindungen, die mehrfache Vinyl-Gruppen enthalten, Monomere mit der Struktur 2, Monomere mit der Struktur 3 und Mischungen davon:



worin X Wasserstoff ist, Halogen, Alkyl oder Perfluoralkyl, in das Sauerstoff einbezogen sein kann.

6. Fluoriertes Ionenaustauschpolymer nach Anspruch 5, worin die Verbindungen, die einzelne oder mehrfache Vinyl-Gruppen enthalten, Divinylbenzol oder Triallylcyanurat sind.

7. Fluoriertes Ionenaustauschpolymer nach Anspruch 5, worin die Substituenten X am Comonomer der Struktur 3 ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Halogen, linearen oder verzweigten Perfluoralkyl-Gruppen, worin die Alkyl-Gruppe 1 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist und eine Perfluoralkyl-Gruppe, die Sauerstoff, Chlor oder Brom enthält, wobei die Perfluoralkyl-Gruppe 1 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist.

8. Fluoriertes Ionenaustauschpolymer nach Anspruch 7, worin die Substituenten X am Comonomer der Struktur 3 ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Chlor, Fluor, Methyl, Ethyl, Methoxy, Perfluormethyl, Perfluorethyl, Perfluorbutyl, Perfluormethoxy und $-CF_2CF(CF_3)OCF_2CF_3$.

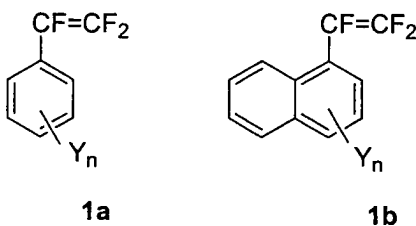
9. Fluoriertes Ionenaustauschpolymer nach Anspruch 1, wobei das Basispolymer ein Homopolymer oder Copolymer von nichtfluorierten, fluorierten und perfluorierten Monomeren ist.

10. Fluoriertes Ionenaustauschpolymer nach Anspruch 9, wobei das Basispolymer ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Poly(Ethylen-Tetrafluorethylen), Poly(Ethylen-Chlortrifluorethylen), Poly(Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen), Poly(Tetrafluorethylen-Perfluoralkylvinylether), Poly(Tetrafluorethylen-Perfluormethylvinylether), Poly(Tetrafluorethylen-Perfluorpropylvinylether), Polytetrafluorethylen, modifiziertes Polytetrafluorethylen, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid, Poly(Vinylidenfluorid-Hexafluorpropylen), Polyethylen und Polypropylen.

11. Fluoriertes Ionenaustauschpolymer nach Anspruch 10, wobei der Perfluor(alkylvinylether) Perfluor(propylvinylether) oder Perfluor(ethylvinylether) ist.

12. Fluoriertes Ionenaustauschpolymer nach Anspruch 2, wobei das Basispolymer ein Terpolymer aus Ethylen, Tetrafluorethylen (TFE) und 1% bis 10 Mol.% eines Termonomers aufweist, wie beispielsweise Perfluorbutylethylen.

13. Fluorierte Ionenaustauschpolymermembran, aufweisend ein fluoriertes Ionenaustauschpolymer, hergestellt durch Pfropfen eines Monomers auf einem Basispolymer, wobei das Monomer zum Pfropfen ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus der Struktur 1a, Struktur 1b und Mischungen davon:



worin Y ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus $-R_FSO_2F$ (Sulfonylfluorid), $-R_FSO_3M$ (Fluorsulfonsäure oder Salz), $-R_FSO_2NH_2$ (Fluorsulfonamid) und $-R_FSO_2N(M)SO_2R_F^2$ (Imide); worin M H ist, ein Alkaliion oder Ammonium; und die R_F^- und R_F^2 -Gruppen perfluoriert oder teilfluoriert sind und wahlweise Ether-Sauerstoffe einbezogen sein können; und

n beträgt zwischen 1 und 2 bei 1a oder n beträgt zwischen 1 und 3 bei 1b und wobei das Basispolymer ein teilfluoriertes oder vollständig fluoriertes Polymer in Form eines Films ist.

14. Fluorierte Ionenaustauschmembran nach Anspruch 13, wobei das Basispolymer ein vollständig fluoriertes Polymer ist.

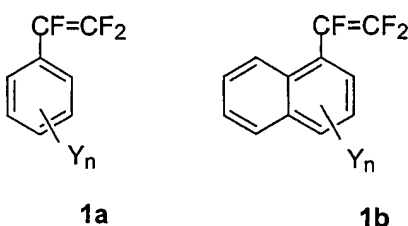
15. Fluorierte Ionenaustauschmembran nach Anspruch 13, wobei das Basispolymer ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus: Poly(Ethylen-Tetrafluorethylen), Poly(Ethylen-Tetrafluorethylen)-Termonomer, Poly(Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen), Poly(Tetrafluorethylen-Perfluorvinylether), Polytetrafluorethylen, Poly(Ethylen-Chlortrifluorethylen); Poly(Vinylidenfluorid) und Poly(Vinylidenfluorid-Hexafluorpropylen).

16. Fluorierte Ionenaustauschmembran nach Anspruch 15, wobei das Basispolymer ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus: Poly(Ethylen-Tetrafluorethylen)-Termonomer, Poly(Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen), Poly(Tetrafluorethylen-Perfluorpropylvinylether) und Poly(Vinylidenfluorid).

17. Fluorierte Ionenaustauschmembran nach Anspruch 15, wobei das Basispolymer ein Terpolymer aus Ethylen, Tetrafluorethylen (TFE) und 1% bis 10 Mol.% eines Perfluorbutylethylens aufweist.

18. Verfahren zum Pfropfen für die Herstellung der fluorierten Ionenaustauschpolymermembran, umfassend:

(a) Erzeugen einer Monomerzusammensetzung, die in unvermischter Form, in Emulsionsform oder in Form einer Lösung ein Monomer zum Pfropfen aufweist; wobei das Monomer zum Pfropfen ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Struktur 1a, 1b und Mischungen davon:



worin Y ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus $-R_FSO_2F$ (Sulfonylfluorid), $-R_FSO_3M$ (Fluorsulfonsäure

oder Salz), $-R_FSO_2NH_2$ (Fluorsulfonamid) und $-R_FSO_2N(M)SO_2R_F^2$ (Imid); worin M H ist, an Alkalikation oder Ammonium; und R_F^- und R_F^2 -Gruppen sind perfluoriert oder teilfluoriert und können wahlweise Ether-Sauerstoffe einbeziehen; sowie

n beträgt zwischen 1 und 2 bei 1a oder n beträgt zwischen 1 und 3 bei 1b;

(b) Bestrahlen eines Basispolymers mit ionisierender Strahlung und

(c) Kontaktieren des Basispolymers mit der Monomierzusammensetzung aus Schritt (a) bei einer Temperatur von etwa 0° bis etwa 120°C für etwa 0,1 bis etwa 500 Stunden.

19. Verfahren nach Anspruch 18, wobei das Basispolymer in Form eines Films vorliegt.

20. Verfahren nach Anspruch 18, worin die Schritte (b) und (c) gleichzeitig ausgeführt werden.

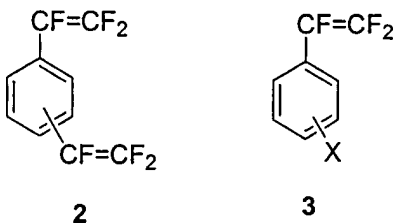
21. Verfahren nach Anspruch 18, worin die Schritte (b) und (c) nacheinander ausgeführt werden.

22. Verfahren nach Anspruch 18, worin Y $-R_FSO_2F$ ist.

23. Verfahren nach Anspruch 18, worin R_F ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus $(CF_2)_q$, worin q 1 bis 20 beträgt, $(CF_2)_qOCF_2CF_2$, worin q Null bis 12 beträgt, und $(CF_2CF(CF_3)O)_qCF_2CF_2$, worin q 1 bis 8 beträgt, und R_F^2 ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl und Phenyl, wobei jede von diesen teilfluoriert oder perfluoriert sein kann.

24. Verfahren nach Anspruch 23, worin R_F ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus $(CF_2)_q$, worin q 1 bis 4 beträgt, $(CF_2)_qOCF_2CF_2$, worin q Null bis 6 beträgt, und $(CF_2CF(CF_3)O)_qCF_2CF_2$, worin q 1 bis 2 beträgt, und das R_F^2 ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Perfluormethyl, Perfluorethyl und Perfluorphenyl.

25. Verfahren nach Anspruch 18, wobei das Monomer zum Pfropfen ferner Comonomere aufweist, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Verbindungen, die eine einzelne Vinyl-Gruppe enthalten, aus Verbindungen, die mehrfache Vinyl-Gruppen enthalten, aus Monomeren mit der Struktur 2, aus Monomeren mit der Struktur 3 und Mischungen davon:



worin X Wasserstoff ist, Halogen, Alkyl oder Perfluoralkyl, worin Sauerstoff einbezogen sein kann.

26. Verfahren nach Anspruch 25, worin die Verbindungen, die einzelne oder mehrfache Vinyl-Gruppen enthalten, Divinylbenzol oder Triallylcyanurat sind.

27. Verfahren nach Anspruch 25, worin die Substituenten X am Comonomer der Struktur 3 ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Halogen, linearen oder verzweigten Perfluoralkyl-Gruppen, worin die Alkyl-Gruppe 1 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist, und eine Perfluoralkyl-Gruppe, die Sauerstoff, Chlor oder Brom enthält, wobei die Perfluoralkyl-Gruppe 1 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist.

28. Verfahren nach Anspruch 18, wobei das Basispolymer ein Homopolymer oder Copolymer von nichtfluorierten, fluorierten und perfluorierten Monomeren ist.

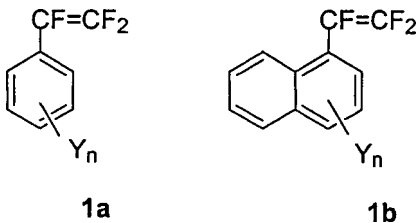
29. Verfahren nach Anspruch 28, wobei das Basispolymer ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Poly(Ethylen-Tetrafluorethylen), Poly(Ethylen-Chlortrifluorethylen), Poly(Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen), Poly(Tetrafluorethylen-Perfluoralkylvinylether), Poly(Tetrafluorethylen-Perfluormethylvinylether), Poly(Tetrafluorethylen-Perfluorpropylvinylether), Polytetrafluorethylen, modifiziertem Polytetrafluorethylen, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid, Poly(Vinylidenfluorid-Hexafluorpropylen), Polyethylen und Polypropylen.

30. Verfahren nach Anspruch 28, wobei das Basispolymer ein teilweise oder vollständig fluoriertes Polymer ist.

31. Verfahren nach Anspruch 30, wobei das Basispolymer ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus:

Poly(Ethylen-Tetrafluorethylen), Poly(Ethylen-Tetrafluorethylen)-Termonomer, Poly(Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen), Poly(Tetrafluorethylen-Perfluorvinylether), Polytetrafluorethylen, Poly(Ethylen-Chlortrifluorethylen), Poly(Vinylidenfluorid) und Poly(Vinylidenfluorid-Hexafluorpropylen).

32. Katalysatorbeschichtete Membran, aufweisend eine Polymerelektrolytmembran mit einer ersten Oberfläche und einer zweiten Oberfläche, worin die Polymerelektrolytmembran ein fluoriertes Ionenaustauschpolymer aufweist, das hergestellt wird durch Pfropfen eines Monomers auf ein Basispolymer wobei das Monomer zum Pfropfen ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Struktur 1a und 1b und Mischungen davon:



worin Y $-R_FSO_2F$ (Sulfonylfluorid), $-R_FSO_3M$ (Fluorsulfonsäure oder Salz), $-R_FSO_2NH_2$ (Fluorsulfonamid) oder $-R_FSO_2N(M)SO_2R_F^2$ (Imid); worin M H ist, an Alkalkation oder Ammonium; und die R_F- und R_F^2- -Gruppen sind perfluoriert oder teilfluoriert und können wahlweise Ether-Sauerstoffe einbeziehen; sowie n beträgt zwischen 1 und 2 bei 1a oder n beträgt zwischen 1 und 3 bei 1b.

33. Katalysatorbeschichtete Membran nach Anspruch 32, wobei das Basispolymer in Form eines Films vorliegt.

34. Katalysatorbeschichtete Membran nach Anspruch 32, ferner aufweisend mindestens eine Elektrode, hergestellt aus einer Elektrokatalysator-Beschichtungszusammensetzung, die auf der ersten und zweiten Oberfläche der Polymerelektrolytmembran vorhanden ist.

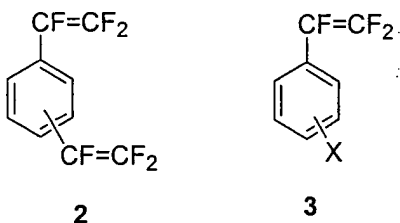
35. Katalysatorbeschichtete Membran nach Anspruch 34, wobei die mindestens eine Elektrode eine Anode ist.

36. Katalysatorbeschichtete Membran nach Anspruch 34, wobei die mindestens eine Elektrode eine Kathode ist.

37. Katalysatorbeschichtete Membran nach Anspruch 34, wobei die Elektrokatalysator-Beschichtungszusammensetzung einen Katalysator und ein Bindemittel aufweist.

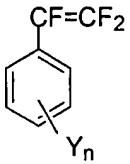
38. Katalysatorbeschichtete Membran nach Anspruch 37, wobei das Bindemittel ein Perfluorsulfonsäure-Polymer ist.

39. Katalysatorbeschichtete Membran nach Anspruch 32, wobei das Monomer zum Pfropfen ferner Comonomere aufweist, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Verbindungen, die eine einzelne Vinyl-Gruppe enthalten, Verbindungen mit mehrfachen Vinyl-Gruppen, Monomere mit der Struktur 2, Monomere mit der Struktur 3 und Mischungen davon:

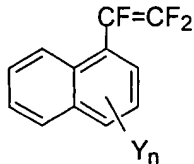


worin X Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Perfluoralkyl ist, worin Sauerstoff einbezogen sein kann.

40. Membranelektrodegruppe, aufweisend eine Polymerelektrolytmembran mit einer ersten Oberfläche und einer zweiten Oberfläche, wobei die Polymerelektrolytmembran ein fluoriertes Ionenaustauschpolymer aufweist, das hergestellt wird durch Pfropfen eines Monomers auf einen Basispolymerfilm, wobei das Monomer zum Pfropfen ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Struktur 1a, Struktur 1b und Mischungen davon:



1a



1b

worin Y ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus $-R_FSO_2F$ (Sulfonylfluorid), $-R_FSO_3M$ (Fluorsulfonsäure oder Salz), $-R_FSO_2NH_2$ (Fluorsulfonamid) und $-R_FSO_2N(M)SO_2R_F^2$ (Imid); worin M H ist, an Alkalkation oder Ammonium; und die R_F - und R_F^2 -Gruppen sind perfluoriert oder teilfluoriert und können wahlweise Ether-Sauerstoffe einbeziehen; sowie n beträgt zwischen 1 und 2 bei 1a oder n beträgt zwischen 1 und 3 bei 1b.

41. Membranelektroden­gruppe nach Anspruch 40, worin das Basispolymer in Form eines Films vorliegt.

42. Membranelektroden­gruppe nach Anspruch 40, ferner aufweisend mindestens eine Elektrode, hergestellt aus einer Elektrokatalysator-Beschichtungszusammensetzung, die auf der ersten oder der zweiten Oberfläche der Membran vorhanden ist.

43. Membranelektroden­gruppe nach Anspruch 42, wobei die mindestens eine Elektrode eine Anode ist.

44. Membranelektroden­gruppe nach Anspruch 42, wobei die mindestens eine Elektrode eine Kathode ist.

45. Membranelektroden­gruppe nach Anspruch 42, wobei die Elektrokatalysator-Beschichtungszusammensetzung einen Katalysator und ein Bindemittel aufweist.

46. Membranelektroden­gruppe nach Anspruch 45, wobei das Bindemittel ein Perfluorsulfonsäure-Polymer ist.

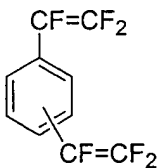
47. Membranelektroden­gruppe nach Anspruch 40, ferner aufweisend mindestens einen Gasdiffusionsträger, der an mindestens einer Elektrode angrenzt, die sich auf der Polymerelektrolytmembran befindet.

48. Membranelektroden­gruppe nach Anspruch 40, ferner aufweisend mindestens eine Gasdiffusionselektrode, die sich auf der ersten oder zweiten Oberfläche der Membran befindet, wobei die Gasdiffusionselektrode einen Gasdiffusionsträger aufweist und eine Elektrode, die aus einer Elektrokatalysator-Beschichtungszusammensetzung hergestellt ist.

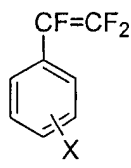
49. Membranelektroden­gruppe nach Anspruch 40, wobei Y $-R_FSO_2F$ ist.

50. Membranelektroden­gruppe nach Anspruch 40, wobei R_F ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus $(CF_2)_q$, worin q 1 bis 20 beträgt, $(CF_2)_qOCF_2CF_2$, worin q Null bis 12 beträgt, und $(CF_2CF(CF_3)O)_qCF_2CF_2$, worin q 1 bis 8 beträgt, und R_F^2 ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl und Phenyl, wobei jede von diesen teilfluoriert oder perfluoriert sein kann.

51. Membranelektroden­gruppe nach Anspruch 40, wobei die Monomere zum Pfropfen ferner Comonomere aufweisen, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Verbindungen, die eine einzelne Vinyl-Gruppe enthalten, aus Verbindungen, die mehrfache Vinyl-Gruppen enthalten, aus Monomeren mit der Struktur 2, aus Monomeren mit der Struktur 3 und Mischungen davon:



2



3

worin X Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Perfluoralkyl ist, worin Sauerstoff einbezogen sein kann.

52. Membranelektroden­gruppe nach Anspruch 51, wobei die Verbindungen, die eine einzelne oder mehr-

fache Vinyl-Gruppen enthalten, Divinylbenzol oder Triallylcyanurat sind.

53. Membranelektrodegruppe nach Anspruch 51, wobei die Substituenten X am Comonomer der Struktur 3 ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Halogen, linearen oder verzweigten Perfluoralkyl-Gruppen, worin die Alkyl-Gruppe 1 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist, und einer Perfluoralkyl-Gruppe, die Sauerstoff, Chlor oder Brom enthält, wobei die Perfluoralkyl-Gruppe 1 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist.

54. Membranelektrodegruppe nach Anspruch 41, worin das Basispolymer ein Homopolymer oder Copolymer von nichtfluorierten, fluorierten und perfluorierten Monomeren ist.

55. Membranelektrodegruppe nach Anspruch 54, wobei das Basispolymer ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Poly(Ethylen-Tetrafluorethylen), Poly(Ethylen-Chlortrifluorethylen), Poly(Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen), Poly(Tetrafluorethylen-Perfluoralkylvinylether), Poly(Tetrafluorethylen-Perfluormethylvinylether), Poly(Tetrafluorethylen-Perfluorpropylvinylether), Polytetrafluorethylen, modifiziertem Polytetrafluorethylen, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid, Poly(Vinylidenfluorid-Hexafluorpropylen), Polyethylen und Polypropylen.

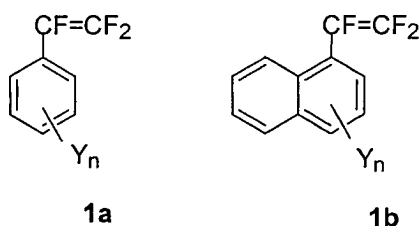
56. Membranelektrodegruppe nach Anspruch 54, wobei das Basispolymer ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus: Poly(Ethylen-Tetrafluorethylen), Poly(Ethylen-Tetrafluorethylen)-Termonomer, Poly(Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen), Poly(Tetrafluorethylen-Perfluorvinylether), Polytetrafluorethylen, Poly(Ethylen-Chlortrifluorethylen), Poly(Vinylidenfluorid) und Poly(Vinylidenfluorid-Hexafluorpropylen).

57. Membranelektrodegruppe nach Anspruch 56, wobei das Basispolymer ein Terpolymer aus Ethylen, Tetrafluorethylen (TFE) und 1 % bis 10 Mol.% Perfluorbutylethylen aufweist.

58. Fluoriertes Ionenaustauschpolymer nach Anspruch 55, worin der Perfluor(alkylvinylether) Perfluor(propylvinylether) oder Perfluor(ethylvinylether) ist.

59. Membranelektrodegruppe nach Anspruch 54, wobei das Basispolymer ein Terpolymer aus Ethylen, Tetrafluorethylen (TFE) und 1% bis 10 Mol.% eines Termonomers aufweist, wie beispielsweise Perfluorbutylethylen.

60. Elektrochemische Zelle, aufweisend eine Membranelektrodegruppe, wobei die Membranelektrodegruppe eine Polymerelektrolytmembran aufweist mit einer ersten Oberfläche und einer zweiten Oberfläche, wobei die Polymerelektrolytmembran ein fluoriertes Ionenaustauschpolymer aufweist, das hergestellt ist durch Pfropfen eines Monomers auf ein Basispolymer, wobei das Monomer zum Pfropfen ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Struktur 1a, Struktur 1b und Mischungen davon:



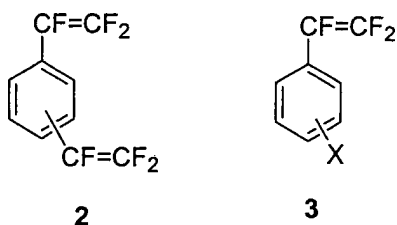
worin Y ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus $-R_FSO_2F$ (Sulfonylfluorid), $-R_FSO_3M$ (Fluorsulfonsäure oder Salz), $-R_FSO_2NH_2$ (Fluorsulfonamid) oder $-R_FSO_2N(M)SO_2R_F^2$ (Imid); worin M H ist, ein Alkalkation oder Ammonium; und die R_F - und R_F^2 -Gruppen sind perfluoriert oder teilfluoriert und können wahlweise Ether-Sauerstoffe einbeziehen; sowie

n beträgt zwischen 1 und 2 bei 1a oder n beträgt zwischen 1 und 3 bei 1b.

61. Elektrochemische Zelle nach Anspruch 56, wobei die elektrochemische Zelle eine Brennstoffzelle ist.

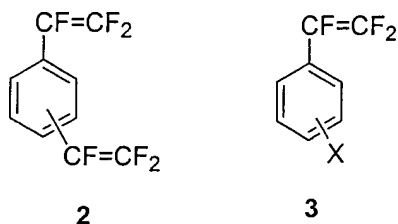
62. Elektrochemische Zelle nach Anspruch 61, worin das Basispolymer in Form eines Films vorliegt.

63. Elektrochemische Zelle nach Anspruch 60, worin das Monomer zum Pfropfen ferner Comonomere aufweist, die ausgewählt sind aus Verbindungen, die einzelne oder mehrfache Vinyl-Gruppen enthalten, wie beispielsweise Divinylbenzol, Triallylcyanurat, oder Monomere mit der Struktur 2 oder 3



worin X Wasserstoff ist, Halogen, Alkyl oder Perfluoralkyl, worin Sauerstoff einbezogen sein kann.

64. Elektrochemische Zelle nach Anspruch 61, worin die Monomere zum Pfropfen ferner Comonomere aufweisen, die ausgewählt sind aus Verbindungen, die einzelne oder mehrfache Vinyl-Gruppen enthalten, wie beispielsweise Divinylbenzol, Triallylcyanurat, oder Monomere mit der Struktur 2 oder 3



worin X Wasserstoff ist, Halogen, Alkyl oder Perfluoralkyl, worin Sauerstoff einbezogen sein kann.

65. Brennstoffzelle nach Anspruch 61, ferner aufweisend mindestens eine Elektrode, die hergestellt ist aus einer Elektrokatalysator-Beschichtungszusammensetzung, die auf der ersten und zweiten Oberfläche der Polymerelektrolytmembran vorliegt.

66. Brennstoffzelle nach Anspruch 60, ferner aufweisend mindestens einen Gasdiffusionsträger.

67. Brennstoffzelle nach Anspruch 61, ferner aufweisend eine Gasdiffusionselektrode, die auf der ersten und zweiten Oberfläche der Membran vorliegt, wobei die Gasdiffusionselektrode einen Gasdiffusionsträger aufweist und eine Elektrode, die aus einer Elektrokatalysator enthaltenden Zusammensetzung hergestellt ist.

68. Brennstoffzelle nach Anspruch 61, ferner aufweisend ein Mittel zum Zuführen von Brennstoff zu der Anode, ein Mittel zum Zuführen von Sauerstoff zu der Kathode, ein Mittel zum Verbinden der Anode und Kathode mit einem externen Lastwiderstand, Wasserstoff oder Methanol im flüssigen oder gasförmigen Zustand im Kontakt mit der Anode und Sauerstoff im Kontakt mit der Kathode.

69. Brennstoffzelle nach Anspruch 64, ferner aufweisend ein Mittel zum Zuführen von Brennstoff zu der Anode, ein Mittel zum Zuführen von Sauerstoff zu der Kathode, ein Mittel zum Verbinden der Anode und Kathode mit einem externen Lastwiderstand, Wasserstoff oder Methanol im flüssigen oder gasförmigen Zustand im Kontakt mit der Anode und Sauerstoff im Kontakt mit der Kathode.

70. Brennstoffzelle nach Anspruch 68, worin der Brennstoff ein Alkohol oder Ether ist.

71. Brennstoffzelle nach Anspruch 70, worin der Brennstoff Methanol ist.

72. Brennstoffzelle nach Anspruch 68, worin der Brennstoff Wasserstoff ist.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

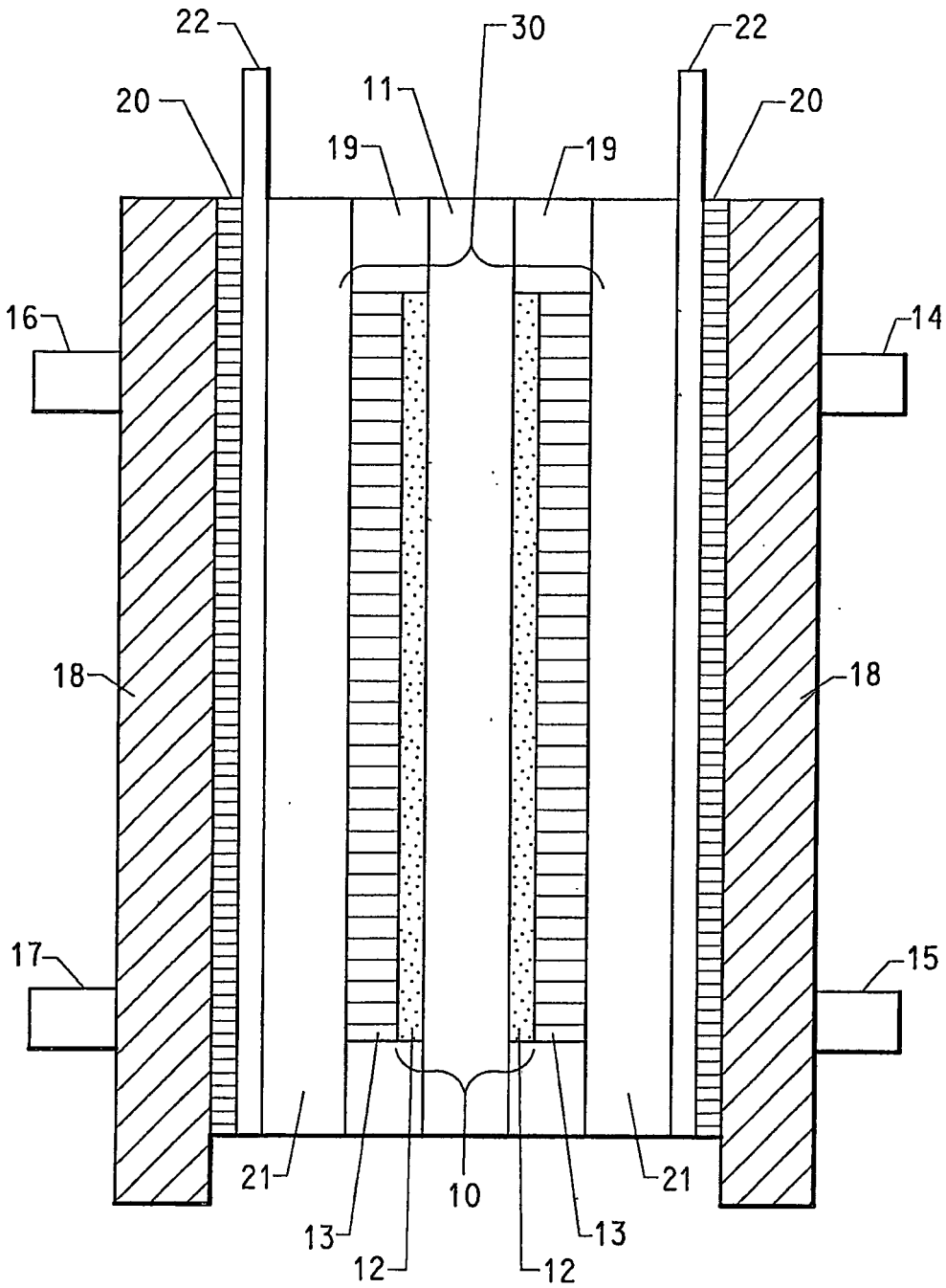


FIG. 1

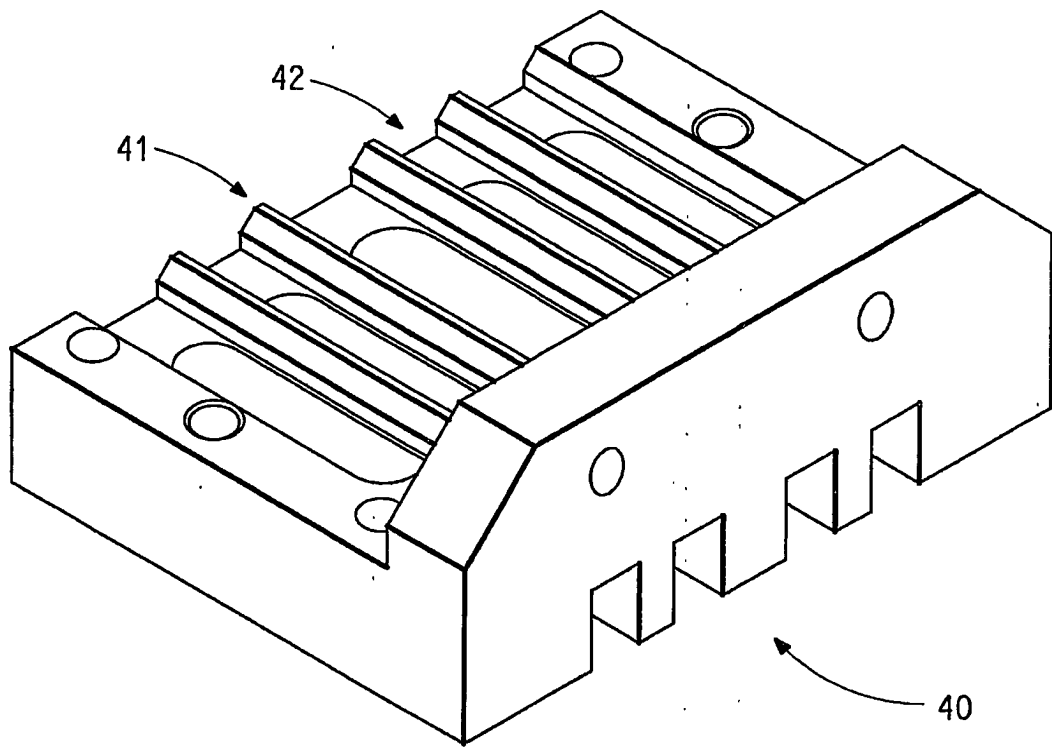


FIG. 2