



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 23 539 T2** 2008.09.25

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 402 590 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 23 539.1**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/21346**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 752 181.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/005474**

(86) PCT-Anmeldetag: **05.07.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **16.01.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **31.03.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **14.11.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **25.09.2008**

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

C08K 5/22 (2006.01)

C08G 61/12 (2006.01)

H01B 1/12 (2006.01)

B01D 71/00 (2006.01)

C08G 73/06 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

01113257 **05.07.2001** **CN**

02111491 **25.04.2002** **CN**

(73) Patentinhaber:

W.L. Gore & Associates, Inc., Newark, Del., US

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT, SE

(72) Erfinder:

XIAO, Guyu, Shanghai 200240, CN; SUN, Guomin, Shanghai 200240, CN; YAN, Deyue, Shanghai 200233, CN; MARTIN, Charles W., Avondale, PA 19311, US; WU, Huey, Newark, DE 19711, US; GULATI, Karine, Boothwyn, PA 19061, US; CAVALCA, Carlos Alberto, Newark, DE 19702, US; ZHU, Xinyuan, Shanghai 200233, CN

(54) Bezeichnung: **IONOMER ZUR VERWENDUNG IN BRENNSTOFFZELLEN UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DERSELBEN**

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**GEBIET DER ERFINDUNG**

[0001] Diese Erfindung bezieht sich auf ein Ionomer und auf dessen Verwendung als eine Elektrolyt- oder Elektrodenkomponente in einer Brennstoffzelle, insbesondere bezieht sie sich auf eine direkte Methanolbrennstoffzelle (DMFC = direct methanol fuel cell).

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Feste Polymerelektrolyte oder Filme sind nach dem Stand der Technik seit vielen Jahren gut bekannt. Diese Polymere sind typischerweise gekennzeichnet durch eine hohe Ionenleitfähigkeit, die hier definiert ist als eine Leitfähigkeit, die größer als 1×10^{-6} S/cm ist. Solch hohe Leitfähigkeitswerte machen diese dort wertvoll, wo ein schneller Transport von Ionenarten, zum Beispiel von Protonen, nützlich ist, zum Beispiel in Brennstoffzellen. Zusätzlich ist es für solche ionisch leitenden Polymere wünschenswert, dass sie in der Form von Membranen oder dünnen Filmen hergestellt werden können. Indem man so verfährt, kann der Widerstand gegenüber dem Ionentransport, der eine Funktion der Filmdicke ist, vermindert werden. Diese Materialien müssen auch in dem ein Interesse aufweisenden Temperaturbereich funktionieren, welcher je nach der Anwendung variieren kann von unterhalb der Raumtemperatur bis hin zu einem großen Bruchteil der Schmelztemperatur des Polymers. Zusätzlich muss das Polymer mechanisch robust sein, auf dass es nicht bricht, sei es während der Installation in eine Brennstoffzelle, sei es während der Verwendung.

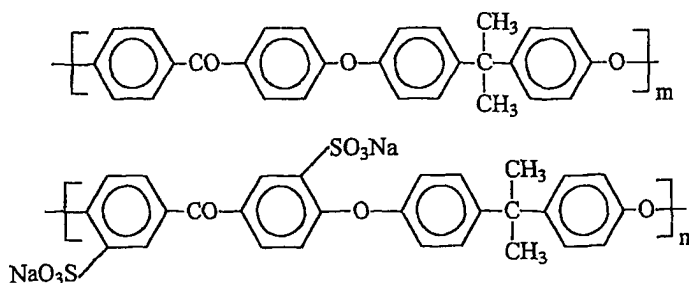
[0003] Die Verwendung von Ionomeren als feste Polymerelektrolyte in Brennstoffzellen ist gut bekannt, sie sind in den 1960 er Jahren für das Gemini Raumfahrtprogramm der U. S. A. entwickelt worden. Historisch betrachtet hat sich die Industrie weg bewegt von den Phenolsulfonmaterialien, die unter einer schlechten mechanischen und chemischen Stabilität leiden, und sich Materialien zugewendet wie; die Polystyrolsulfonsäurepolymere, die eine verbesserte mechanische Stabilität aufweisen, aber immer noch unter einer chemischen Degradation leiden; die Poly(trifluorostyrol)sulfonsäuren, die eine verbesserte chemische Stabilität aufweisen, aber eine schlechte mechanische Stabilität besitzen; die perfluorierten Sulfonsäurematerialien (im Handel erhältlich als NAFION® Membranen), welche eine verbesserte mechanische und chemische Stabilität aufweisen [z. B. siehe A. J. Appleby und F. R Foulkes, Fuel Cell Handbook, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989; Table 10-1, S. 268].

[0004] Die perfluorierten Sulfonsäurematerialien, zum Beispiel diejenigen, die in den U.S. Patenten No. 3282875, U.S. Pat. No. 4358545 und U.S. 4940525 offenbart worden sind, sind noch weit von dem idealen Ionomer entfernt. Diese Materialien müssen hydriert werden, um Protonen mit einer akzeptablen Geschwindigkeit leiten zu können. Als ein Ergebnis ergibt sich, dass sie unter trockenen Bedingungen oder bei Temperaturen oberhalb von 100 Grad C in Brennstoffzellen auf Basis von Wasserstoff-Sauerstoff oder von Wasserstoff-Luft schlecht arbeiten. Weiterhin sind diese Fluoropolymerionomere teuer in ihrer Herstellung, dies wegen der inhärent hohen Kosten der fluorierten Monomere, die für deren Herstellung erforderlich sind. Schließlich, wie es weiter unten ausführlicher beschrieben wird, neigen dieselben dazu, eine hohe Permeabilität gegenüber von Methanol aufzuweisen und daher sind sie ineffiziente Elektrolyte für die Verwendung in direkten Methanolbrennstoffzellen.

[0005] Diese Begrenzungen haben zu der Entwicklung von mehreren Klassen von Ionomeren geführt, die nicht wesentlich fluoriert sind, sondern eher auf aromatischen oder auf linearen Polymeren beruhen. In dem U.S. Patent No. 4083768 wird eine Polyelektrolytmembran aus einer vorgequollenen Membran hergestellt, die ein unlösliches, vernetztes, aromatisches Polymer enthält. Obwohl diese Membranen einen niedrigen ionischen Widerstand aufweisen, kann die gesteuerte Eindringung der funktionalen Gruppen während der Herstellung diese schwierig gestalten. In den Patenten U.S. No. 5525436, U.S. No. 6025085 und U.S. No 6099988 wird die Herstellung und die Verwendung von Polybenzimidizolmembranen als Ionomere offenbart. Diese Polymere werden als besonders geeignet für die Verwendung bei Temperaturen oberhalb von 100 Grad C beschrieben. Das U.S. Patent No. 6087031 offenbart ein Ionomer, das ein sulfoniertes Polyethersulfon umfasst, das für die Verwendung in einer Brennstoffzelle geeignet ist. Kono et. al. offenbaren in dem U.S. Patent No. 6399254 einen festen Elektrolyten mit einer verminderten Menge eines nicht vernetzten Monomers, das auf eine schnelle Weise durch eine Aussetzung gegenüber einer aktiven Strahlung und/oder von Hitze gehärtet werden kann und das eine hohe Leitfähigkeit aufweist. Schließlich haben Wang et. al. in dem Dokument WO 0225764 Ionomere offenbart, die durch eine direkte Polymerisation von sulfonierten Polysulfonen oder Polyimidpolymeren hergestellt worden sind.

[0006] Andere im Wesentlichen nicht fluorierte Ionomere sind diejenigen aus der Klasse der sulfonierten Poly(aryletherketone). Es ist zweckmäßig, sulfonierte Poly(aryletherketone) durch eine Nachsulfonierung herzustellen. Eine Nachsulfonierung führt jedoch zu der Anordnung der Sulfonsäuregruppe ortho in Bezug auf die aktivierte, aromatische Etherverbindung, wo die Sulfonatgruppen relativ leicht hydrolysiert werden können. Darüber hinaus kann nur eine Sulfonsäure pro Wiederholungseinheit erzielt werden. Um diese Begrenzung zu überwinden, wird ein neuer Weg entwickelt, um sulfoniertes Poly(arylethersulfone) mit einem Monomer herzustellen, das Sulfonatgruppen enthält, die aus der Sulfonierung des Dihalogenidmonomers abgeleitet worden sind. Die Sulfonierung des Dihalogenidmonomers, 4,4'-Dihalobenzophenon und 4,4'-Dihalodiphenylsulfon, führt zu einer Sulfonsäurefunktionalisierung auf beiden desaktivierten Phenylringen ortho zu dem Halogenanteil, was ihnen eine größere chemische Stabilität gegenüber einer Desulfonierung gewährleistet und was zwei Sulfonsäuregruppen pro Wiederholungseinheit des resultierenden Polymers ermöglicht. Dieser Ansatz zeigt andere Vorteile, einschließlich desjenigen, frei von irgendeiner Degradation und Vernetzung zu sein, sowie die Fähigkeit, den Gehalt an Sulfonatgruppen leicht zu steuern durch ein Anpassen des Verhältnisses des Dihalogenidmonomers zu dem sulfonierten Dihalogenidmonomer.

[0007] Um eine Ionenaustauschmembran für Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen (PEMFC) mit ausgezeichneten kombinierten physikalisch-chemischen Eigenschaften und unter niedrigen Kosten herzustellen, sind Versuche unternommen worden unter Einsatz eines sulfonierten polyaromatischen Ethersulfons und eines sulfonierten polyaromatischen Etherketons. Diese Membrane können nach zwei Verfahren hergestellt werden. Das eine ist eine direkte Sulfonierung der Polymere, wie in Polym. V28, P1009 (1987) offenbart, wo von einer direkten Sulfonierung des poly(aromatischen Etherketons) berichtet wird, um das sulfoniertes poly(aromatische Etherketon) herzustellen. Dieses Verfahren ist direkt und unkompliziert, aber eine Zersetzung und Vernetzung tritt ebenfalls auf. Das Maß der Sulfonierung ist auch schwierig zu steuern. Zusätzlich kann die sulfonierte Gruppe, die direkt an das Bisphenol-A gebunden ist, dazu führen, dass die sulfonierte Gruppe hydrolysiert wird und von der Polymerstruktur losgelöst wird nach einem ausgedehnten Betrieb unter einer hohen Temperatur. Ein anderes Verfahren besteht darin, zuerst sulfonierte Monomere herzustellen, gefolgt von einer anschließenden Polymerisation. In Macromol. Chem. Phys. 199, 1421–1426 (1998) wird über dieses Verfahren berichtet. Zuerst wird sulfoniertes Difluorobenzophenon erhalten durch eine Sulfonierung von Difluorobenzophenon, dann wird dasselbe mit etwas Difluorobenzophenon und Bisphenol-A gemischt, gefolgt von einer Copolymerisation zu einem sulfonierten poly(aromatisches Etherketon). Die Polymerstruktur ist gekennzeichnet durch die nachfolgende Struktur:



[0008] Das Polymerisationsverfahren induziert keine Zersetzungs- oder Vernetzungsseitenreaktionen und es kann den Grad der Sulfonierung steuern. Die Sulfonsäuregruppen, die sich auf der von dem Benzophenon abgeleiteten aromatischen Ringstruktur befinden, sind weit aus stabiler als diejenigen auf den Ringen des Bisphenol-A. Wegen der Existenz der Methylgruppe in der Polymerstruktur, wird die Antioxydationseigenschaft derselben jedoch vermindert. Weiterhin wird, wenn der Gehalt an sulfonierten Gruppen ansteigt, ein Aufquellen im Wasser sehr schwerwiegend.

[0009] Erst kürzlich sind auf Bisphenol A beruhende und auf Phenolphthalein beruhende und auf 4,4'-Thiodiphenol beruhende, sulfoniertes Poly(aryletherketone) mit Hilfe eines anderen Verfahren hergestellt worden. Allgemein weisen die meisten homogenen Ionomere das Problem eines hohen Quellausmaßes bei Zusammensetzungen auf, bei welchen sie eine vernünftige Leitfähigkeit besitzen. So werden andere Komponenten mit dem Polymer zusammen gemischt, um Ionomermembranen mit einem geringeren Aufquellen zu erzielen.

[0010] Ein Ergebnis bei vielen dieser Polymere besteht darin, dass die Ionenleitfähigkeit nicht so hoch ist, wie dies wünschenswert wäre. Eine hohe Ionenleitfähigkeit bei einem Ionomer ist wünschenswert, denn je höher die Ionenleitfähigkeit ist, desto niedriger fällt der Zellenwiderstand aus, wenn das Polymer als Elektrolyt in einer Brennstoffzelle verwendet wird. Weil ein niedrigerer Zellenwiderstand zu einem höheren Brennstoffzellenwirkungsgrad führt, ist ein niedrigerer Widerstand (oder eine hohe Leitfähigkeit) besser. Ein Ansatz im Hinblick darauf, den Widerstand von diesen Ionomeren zu vermindern, besteht dann, ihre Dicke zu vermindern, da der

Widerstand direkt proportional zu der Dicke ist. Unglücklicherweise können diese Ionomere nicht zu dünn hergestellt werden; nämlich, wenn sie dünner werden, werden sie empfänglicher für einen physikalischen oder chemischen Schaden, dies entweder während des Zusammenbaus der Zelle oder während des Zellenbetriebes. Ein Ansatz bezüglich des Umgehens mit diesem Problem, ist in RE 37707, RE 37756 und RE 37701 offenbart worden, wo ultradünne Verbundmembranen offenbart werden, die ein expandiertes Polytetrafluoropolymer und ein Ionenaustauschmaterial umfassen, welches über die ganze Membran hinweg imprägniert ist. Verbundionomermembranen sind auch durch U.S. 6258861 offenbart worden.

[0011] Eine weitere Komplikation bei der Verwendung von Ionomeren als feste Polymerelektrolyte in Brennstoffzellen ist die Notwendigkeit für den Elektrolyten, als eine undurchlässige Barriere gegenüber dem Brennstoff zu wirken. Sollte der Brennstoff durch den Elektrolyten hindurch dringen, dann verringert er den Zellenwirkungsgrad, weil der Brennstoff, der durch den Elektrolyten hindurch dringt, entweder mit dem ausgestoßenen Gasstrom hinweg getragen wird oder auf der Seite des Oxidanten chemisch reagiert, was Anlass zu einem gemischten Elektrodenpotential gibt. In beiden Fällen wird der Brennstoff nicht zur Elektrizitätserzeugung verwendet. Weiterhin kann der Brennstoff, der durch den Elektrolyten hindurch dringt, auch den Katalysator auf der Oxidationsseite vergiften, was ferner den Zellenwirkungsgrad weiter verringert. Diese Erscheinung, als Brennstoff-crossover d. h. Brennstoffübergang bezeichnet, ist ein spezielles Problem, wenn der Brennstoff aus Methanol besteht.

[0012] Die Geschwindigkeiten des Methanolüberganges neigen dazu, in vielen festen Polymerelektrolyten hoch zu sein, weil das Methanol auf ziemlich dieselbe Art und Weise in dem Polymer absorbiert wird und das Polymer durchdringt, wie dies die Wassermoleküle tun. Da viele feste Polymerelektrolyte Wasser leicht transportieren, neigen sie auch dazu, Methanol leicht zu transportieren. Ein Ansatz, den Methanolübergang zu verringern, besteht ganz einfach in der Verwendung von dickeren Membranen, weil der Methanoltransportwiderstand (so wie er unten definiert ist) mit wachsender Dicke zunimmt. Diese Lösung weist jedoch nur eine begrenzte Nützlichkeit auf weil in dem Fall wo die Dicke ansteigt, der Innenwiderstand der Membran ebenso ansteigt. Ein höherer Ionenwiderstand in der Membran ist nachteilig für den Brennstoffzellenwirkungsgrad, weil derselbe zu einem höheren internen Widerstand und damit zu höheren (iR) Leistungsverlusten führt. Daher würde die ideale Membran für direkte Methanolbrennstoffzellen eine solche sein, die sowohl einen sehr hohen Methanoltransportwiderstand als auch gleichzeitig einen niedrigen Innenwiderstand aufweisen würde. Die Kombination von diesen zwei Merkmalen würde die Verwendung von dünnen Membranen ermöglichen, was zu einem niedrigen iR Leistungsverlust auf Grund des Membranwiderstandes führt, während gleichzeitig der Effekt des Methanolüberganges minimiert wird.

[0013] Es ist die Verwendung von verschiedenen Polymeren vorgeschlagen worden, um dieses Phänomen des Methanolüberganges zu überwinden. In WO 96/13872 wird die Verwendung von Polybenzimidazol für direkte Methanolbrennstoffzellen vorgeschlagen. In WO 98/22989 wird berichtet, dass eine Polymerelektrolytmembran, die aus Polystyrolsulfonsäure (PSSA) und Poly(vinylidenfluorid) (PVDF) besteht, einen niedrigen Methanolübergang aufweisen soll. In WO 00/77874 und in dem U.S. Patent No. 6365294 werden sulfonierte, auf Polyphosphazenen basierte Polymere als geeignete Ionomere für direkte Methanolbrennstoffzellen vorgeschlagen. Schließlich ist berichtet worden, dass Poly(arylenethersulfon) eine niedrige Methanoldurchlässigkeit haben soll [Y. S. Kim, F. Wang, M. Hickner, T. A. Zawodinski, und J. E. McGrath, Abstract No. 182, The Electrochemical Society Meeting Abstracts, Vol. 2002-1, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 2002]. Trotz dieser Versuche bleibt noch ein Bedarf bestehen für ein Ionomer mit niedrigeren Methanolübergangsgeschwindigkeiten und mit einer annehmbaren, hohen Ionenleitfähigkeit.

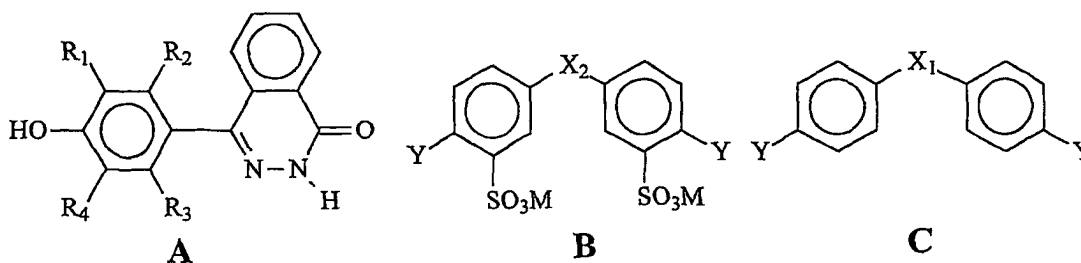
[0014] Es ist daher ein Ziel dieser Erfindung, den lange gefühlten Bedarf an verbesserten Ionomeren für die Verwendung als Polymerelektrolytmembran- und Elektrodenkomponente in Brennstoffzellen zu befriedigen. Es ist auch ein Ziel der vorliegenden Erfindung, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung einer Brennstoffzelle unter Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere zu liefern. Es ist ein weiteres Ziel der Erfindung, einen festen Verbundpolymerelektrolyten mit verbesserten Eigenschaften herzustellen, der die erfindungsgemäßen Polymere und einen Träger umfasst. Es ist noch ein anderes Ziel der Erfindung, die Leistungsfähigkeit einer direkten Methanolbrennstoffzelle, welche die erfindungsgemäßen Polymere umfasst, zu verbessern. Schließlich ist es auch ein Ziel der neuen Erfindung, eine Brennstoffzelle zu liefern, bei der die Elektrode das erfindungsgemäße Polymer umfasst.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0015] Diese Erfindung impliziert das Reaktionsprodukt eines Monomers, das Phthalazinon und eine Phenolgruppe und mindestens eine sulfonierte, aromatische Verbindung umfasst. Das Monomer, das Phthalazinon

und eine Phenolgruppe umfasst, wird in einer Reaktion mit der sulfonierten, aromatischen Verbindung eingesetzt, um Ionomere mit überraschenden und hoch wünschenswerten Eigenschaften zu erzeugen. Bei einer möglichen Ausführung ist das erfindungsgemäße Ionomer ein sulfoniertes Poly(phthalazinonetherketon), hier als sPPEK bezeichnet. Bei einer anderen Ausführung ist das erfindungsgemäße Ionomer ein sulfoniertes Poly(phthalazinonethersulfon), hier nachfolgend als sPPES bezeichnet. Bei einer anderen Ausführung besteht das erfindungsgemäße Ionomer aus anderen sulfonierten, aromatischen polymeren Verbindungen. Die Erfindung umfasst ferner die Ausgestaltung von diesen Polymeren zu Membranen und deren Verwendung für PEMFC und insbesondere für DMFC. Die erfindungsgemäßen Polymere können zu einer Membranform ausgestaltet werden und sie können in eine Lösung aufgelöst werden sowie in poröse Substrate hinein imprägniert werden, um feste Verbundpolymerelektrolyte mit verbesserten Eigenschaften zu liefern.

[0016] Entsprechend einem Aspekt liefert diese Erfindung ein Ionomer, welches das Reaktionsprodukt von Monomer A (siehe unten) mit den Monomeren B und C (auch unten) ist, wobei die Mole der Monomere B plus C gleich sind mit den Molen von A, wobei R_{1-4} unabhängig voneinander H, ein lineares oder verzweigtes Alkyl, eine aromatische Verbindung oder ein Halogen darstellen; X_1 und X_2 unabhängig voneinander ein Carbonyl- oder ein Sulfonradikal oder aromatische Verbindungen darstellen, welche durch eine Keton- oder Sulfonverbindung miteinander verbunden sind; Y unabhängig eine Halogengruppe darstellt und M aus einem Alkalimetall besteht.



[0017] Gemäß einem anderen Aspekt liefert diese Erfindung ein Ionomer, welches das Reaktionsprodukt von Monomer A mit den Monomeren B und C in einem azeotropen Lösungsmittel umfasst, das mit einem inerten aprotischen polaren Lösungsmittel vermischt ist, welches mindestens 2 Mole einer Alkalimetallbase für ein jedes Mol des Monomers A enthält, wobei die Mole von B und C gleich sind mit den Molen von A, wobei die Reaktion bis zu ihrer Vollendung durch die azeotrope Entfernung von Wasser bei einer Temperatur über dem azeotropen Siedepunkt des azeotropen Lösungsmittels in Gegenwart von Wasser weiter getrieben wird, wobei R_{1-4} unabhängig voneinander H, ein lineares oder verzweigtes Alkyl, eine aromatische Verbindung oder ein Halogen darstellen; X_1 und X_2 unabhängig voneinander ein Carbonyl- oder Sulfonradikal oder aromatische Verbindungen darstellen, die durch eine Keton- oder Sulfonverbindung miteinander verbunden sind; und Y eine Halogengruppe darstellt.

[0018] Gemäß einem anderen Aspekt liefert diese Erfindung ein Ionomer, welches das Reaktionsprodukt eines Monomers A mit einem zum Ionomer beitragenden Monomer umfasst.

[0019] Gemäß einem anderen Aspekt liefert diese Erfindung ein Verfahren zum Herstellen eines sulfonierten Poly(phthalazinonetherketons), welches die nachfolgenden Schritte aufweist:

- (a) ein Copolymerisieren von 4,4'-Dihalo-(oder Dinitro)-3,3'-disulfonatsalz des Benzophenons, von Dihalo-(oder Dinitro)benzophenon, und von einem Monomer, das Phthalazinon und eine Phenolgruppe enthält, in polaren Lösungsmitteln oder in einem hauptsächlich polare Lösungsmittel enthaltenden Reaktionsmedium in Gegenwart eines metallischen Base (oder deren Salz) enthaltenden Katalysators, um ein Produkt zu erzielen.
- (b) ein Dehydrieren des besagten Produktes bei hoher Temperatur unter Verwendung von azeotropen Dehydratationsmitteln;
- (c) ein Verdünnen des Produktes mit Lösungsmittel;
- (d) ein Koagulieren des Produktes unter Verwendung von Koagulationsmitteln;
- (e) ein Abtrennen des Produktes;
- (f) ein Trocknen des Produktes; und
- (g) ein Durchführen der Schritte (c) bis (f) zwei zusätzliche Male, um das sulfonierte Poly(phthalazinonetherketon) zu erzielen.

[0020] Gemäß einem anderen Aspekt liefert diese Erfindung ein Verfahren zum Herstellen eines sulfonierten Poly(phthalazinonetherketons), welches die nachfolgenden Schritte aufweist:

- (a) ein Copolymerisieren von 4,4'-Dihalo-(oder Dinitro)-3,3-disulfonatsalz von Phenylsulfon, von Dihalo-(oder Dinitro)phenylsulfon und von einem Monomer, das Phthalazinon und eine Phenolgruppe enthält, in polaren Lösungsmitteln oder in einem hauptsächlich polare Lösungsmittel enthaltenden Reaktionsmedium in Gegenwart einer metallischen Base (oder deren Salz) umfassenden Katalysators, um ein Produkt zu erzielen.
- (b) ein Dehydrieren des Produktes bei hoher Temperatur unter Verwendung azeotroper Dehydratationsmittel;
- (c) ein Verdünnen des Produktes mit Lösungsmitteln;
- (d) ein Koagulieren des Produktes unter Verwendung von Koagulationsmitteln;
- (e) ein Trennen des Produktes von den Zusatzstoffen;
- (f) ein Trocknen des Produktes; und
- (g) ein Durchführen der Schritte (c) bis (f) zwei zusätzliche Male, um das sulfonierte Poly(phthalazinonethersulfon) zu erzielen.

[0021] In einem anderen Aspekt liefert diese Erfindung ein Verfahren zur Erzeugung von Elektrizität, welches die nachfolgenden Schritte aufweist:

- (a) ein Bereitstellen einer Anode;
- (b) ein Bereitstellen einer Kathode;
- (c) ein Bereitstellen einer Polymerelektrolytmembran zwischen der Anode und der Kathode und in Verbindung mit der Anode und der Kathode, wobei die Polymerelektrolytmembran das Ionomer gemäß Anspruch 1 in saurer Form aufweist;
- (d) ein Zufließen eines Brennstoffes zu der Kathode, wo der Brennstoff zerlegt wird, um ein Proton und ein Elektron freizusetzen;
- (e) ein Transportieren des Protons quer durch die Polymerelektrolytmembran hin zu der Anode; und
- (f) ein Einfangen des Elektrons in einem Kollektor, um Elektrizität zu erzeugen.

[0022] Gemäß anderen Aspekten liefert diese Erfindung eine Polymerelektrolytmembran, die das erfindungsgemäße Ionomer umfasst, einen Membranelektrodenzusammenbau, der das erfindungsgemäße Ionomer umfasst, und eine Brennstoffzelle, insbesondere eine direkte Methanolbrennstoffzelle, die das erfindungsgemäße Ionomer umfasst.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0023] [Fig. 1](#) ist eine Querschnittsansicht einer Membran, die aus einem Ionomer gemäß einer Ausführung eines Beispiels der vorliegenden Erfindung hergestellt ist.

[0024] [Fig. 2](#) ist eine Querschnittsansicht einer Verbundmembran, die unter Verwendung eines Ionomers gemäß einer Ausführung eines Beispiels der vorliegenden Erfindung hergestellt ist.

[0025] [Fig. 3](#) ist eine Querschnittsansicht eines Membranelektrodenzusammenbaus, der unter Verwendung eines festen Polymerelektrolyten gemäß einer Ausführung eines Beispiels der vorliegenden Erfindung hergestellt ist.

[0026] [Fig. 4](#) ist eine Querschnittsansicht einer Brennstoffzelle, die einen festen Polymerelektrolyt gemäß einer Ausführung eines Beispiels der vorliegenden Erfindung umfasst.

[0027] [Fig. 5](#) ist ein Schema einer Leitfähigkeitsaufspannvorrichtung bei Raumtemperatur.

[0028] [Fig. 6](#) ist ein Schema einer Zelle, die verwendet wird, um die Durchlässigkeit von Ionomeren gegenüber von Methanollösungen zu messen.

[0029] [Fig. 7](#) sind Polarisationskurven, welche die Ergebnisse von Wasserstoff-Luft Brennstoffzellen unter Verwendung des erfindungsgemäßen festen Polymerelektrolyten und von zwei verschiedenen, bekannten, kommerziellen Materialien miteinander vergleichen.

[0030] [Fig. 8](#) sind Polarisationskurven, welche die Ergebnisse von Methanol-Luft Brennstoffzellen unter Verwendung des erfindungsgemäßen festen Polymerelektrolyten und von zwei verschiedenen, bekannten, kommerziellen Materialien miteinander vergleichen.

[0031] [Fig. 9](#) ist eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines festen Verbundpolymerelektrolyten

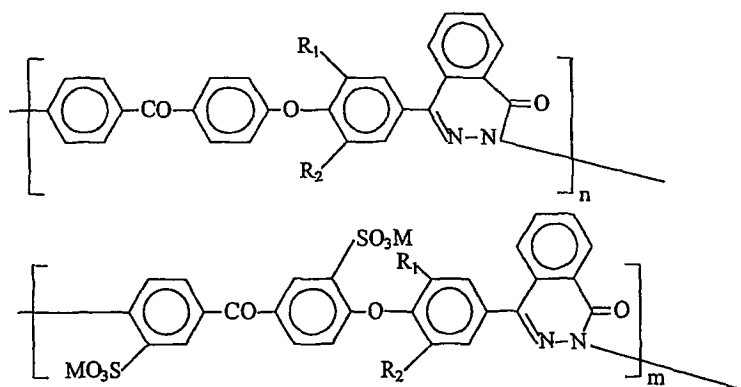
wie er in Beispiel 7 hergestellt wird.

[0032] Fig. 10 ist ein Infrarotspektrum der festen Polymerelektrolytmembran NAFION® 117, die zur Messung des relativen Selektivitätsfaktors RSF (Relative Selectivity Factor) verwendet wird.

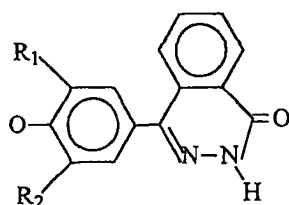
DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0033] Die Erfindung beginnt mit einer nützlichen molekularen Struktur, welche zu der Herstellung von sulfonierten Poly(phthalazinonetherketonen) entsprechend einer bevorzugten Ausführung führt. Bei dieser Ausführung verwendet die Erfindung sulfoniertes Benzophenon und ein Monomer 4-(4-Hydroxyphenyl)phthalazinon, was zu einer Einführung einer Phthalazinonstruktur in das Polymer führt. Ohne durch irgendeine Theorie gebunden zu sein, glaubt man, dass die Phthalazinongruppe bei einer hohen Temperatur bessere Antioxidationseigenschaften aufweist als die Bisphenol-A Materialien entsprechend dem bisherigen Stand der Technik; auch bilden die an Elektronen reichen, konjugierten, heterocyclischen Stickstoffgruppen eine Wasserstoffbindung mit einer Sulfonsäuregruppe, welche die Vernetzungsdichte der Membranmaterialien erhöht, womit das Aufquellen im Wasser verringert wird, was zu einer Verbesserung der gesamten kombinierten Eigenschaften für PEMFC Anwendungen führt.

[0034] Spezifischer betrachtet verwendet diese Ausführungsform der Erfindung Monomere von sulfoniertem Dihalo-(oder Dinitro)benzophenon, Dihalo-(oder Dinitro)benzophenon, und ein Monomer, das Phthalazinon und eine Phenolgruppe enthält, um Copolymere von den neuen sulfonierten Poly(phthalazinonetherketonen) herzustellen, welche gekennzeichnet sind in der nachfolgenden Struktur:



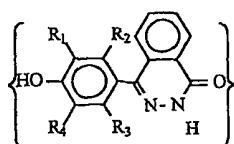
in welcher R_1 und R_2 ausgewählt werden aus Wasserstoffatom, einer Alkylgruppe oder einer aromatischen Gruppe; M besteht aus einem metallischen, basischen Ion. Die in dieser Ausführung der Erfindung verwendeten Benzophenone sind 4,4'-Dihalo-(oder Dinitro)benzophenone. Die in dieser Ausführung der Erfindung verwendeten sulfonierten Benzophenone sind 4,4'-Dihalo-(oder Dinitro)-3,3'-disulfonatsalz der Benzophenone. Das in dieser Ausführung der Erfindung verwendete Monomer, das Phthalazinon und eine Phenolgruppe enthält, weist die folgende molekulare Struktur auf



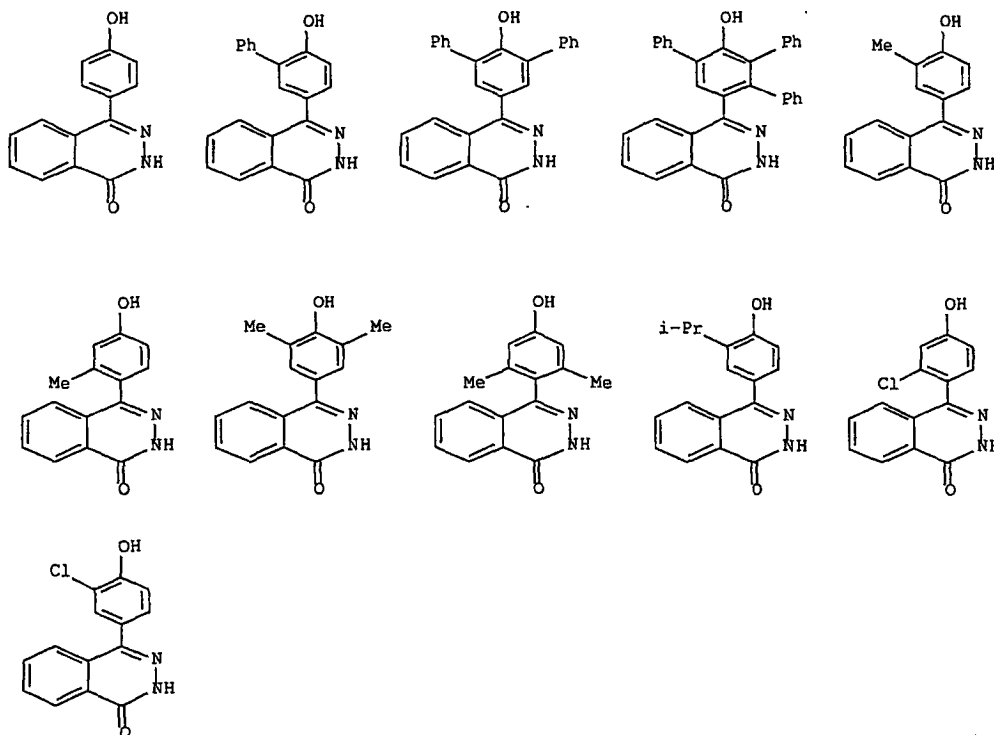
in welcher R_1 und R_2 ausgewählt werden aus Wasserstoffatom, einer Alkylgruppe oder einer aromatischen Gruppe.

[0035] Das Monomer, das Phthalazinon und eine Phenolgruppe enthält, kann entsprechend dem in den U.S. Patenten No. 5237062 und 5254663 von Hay gelehrt Verfahren hergestellt werden. Diese Patente lehren jedoch nicht und sie schlagen es auch nicht vor, entweder die Verwendung des Phthalazinonmonomers in einer Reaktion mit sulfonierten, aromatischen Verbindungen oder die Verwendung von solchen Produkten als Ionomere oder Polymerelektrolytmembrane in Brennstoffzellen in Betracht zu ziehen.

[0036] Breiter betrachtet umfasst das in der vorliegenden Erfindung nützliche Monomer, das Phthalazinon und eine Phenolgruppe enthält, das Produkt:

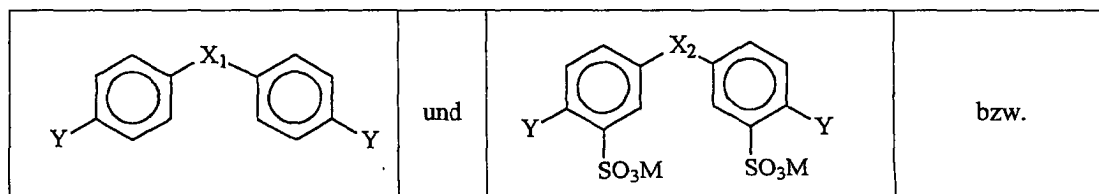


in welchem R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff C_1 - C_4 linearen oder verzweigten Alkylgruppe oder einer aromatischen Gruppe. Die Beispiele umfassen, ohne aber darauf begrenzt zu sein,

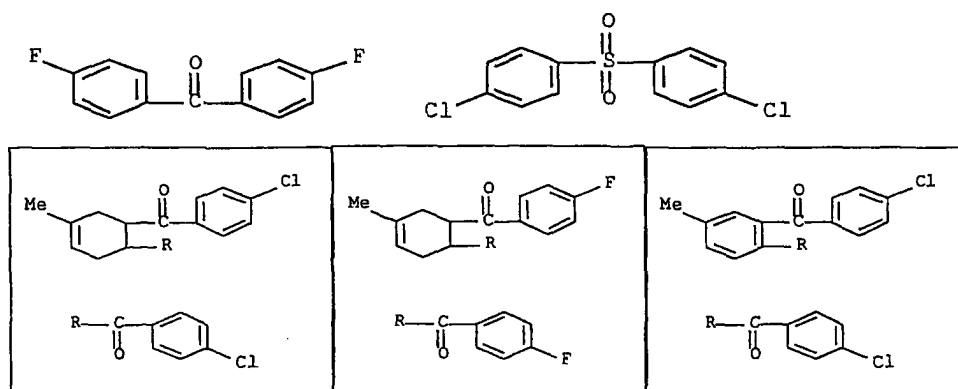


in denen Me eine CH_3 Gruppe und Ph eine Phenylgruppe darstellen.

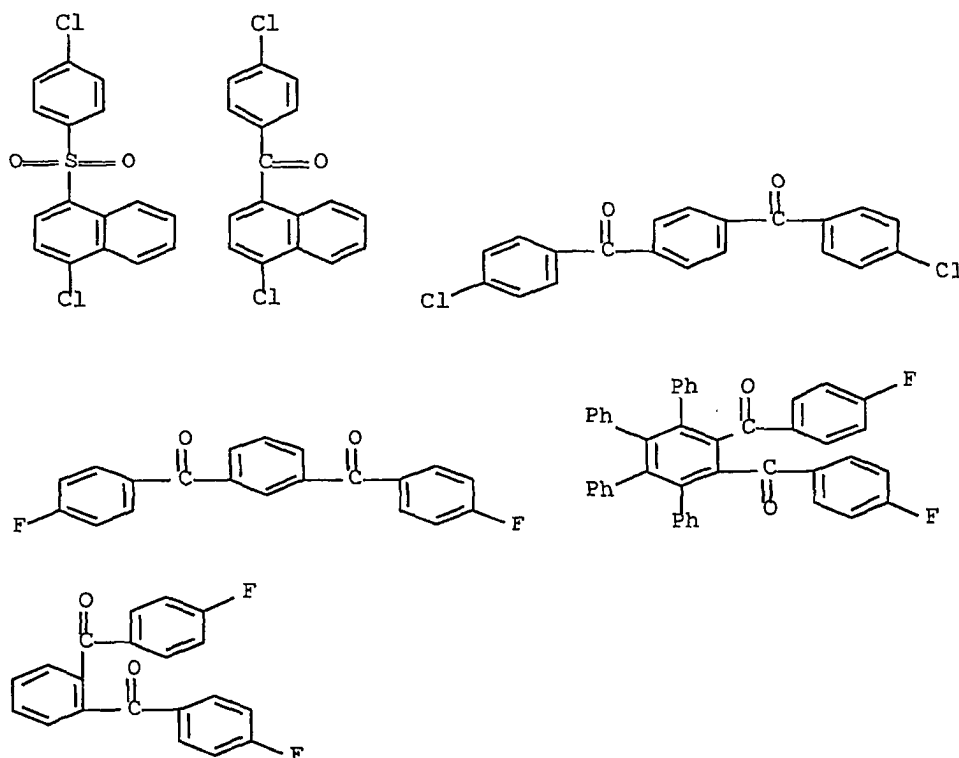
[0037] Die nicht sulfonierten und sulfonierten aromatischen Monomere, die in dieser Erfindung für eine Reaktion mit den obigen Monomeren nützlich sind, umfassen Verbindungen der Struktur:



in denen X_1 und X_2 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus einem Keton; einem Sulfon; oder einer aromatischen Verbindung, welche durch eine Keton- oder Sulfonverbindung verbunden ist; und Y eine Halogengruppe darstellt; und M aus einem Alkalimetall besteht. Beispiele der nicht sulfonierten, aromatischen Monomere umfassen, ohne aber darauf begrenzt zu sein,



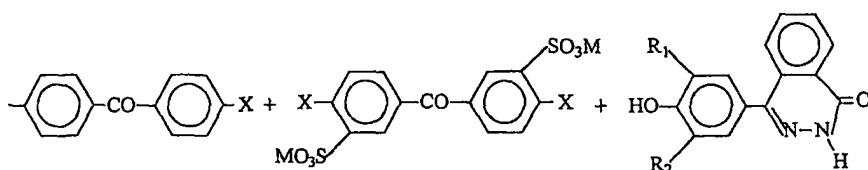
wobei in diesen letzteren drei Strukturen (die drei in den Kästen) die unteren und oberen Verbindungen an der -R Verbindung miteinander verbunden sind, d. h., die C=O Verbindung verbindet direkt die zwei Ringe, und Me ist CH₃;



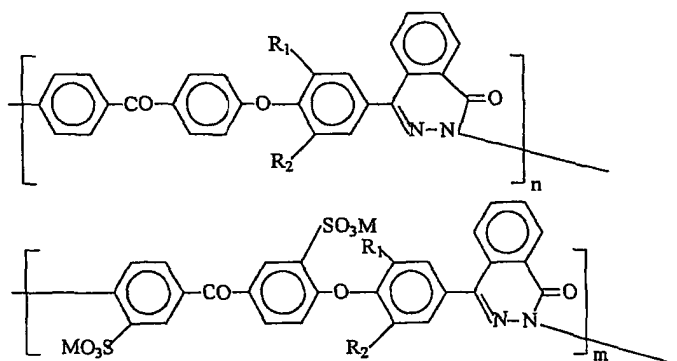
in denen Ph eine Phenylgruppe darstellt. Beispiele der sulfonierten, aromatischen Verbindungen können irgendwelche von denjenigen sein, die oben mit einer SO₃M Gruppe gezeigt sind, die sich benachbart zu einem jeden Halogen in der Struktur befindet, wobei M aus einem Alkalimetall besteht. Die Menge der nicht sulfonierten, aromatischen Verbindung kann variiert werden, um das EW des Endproduktes während der Reaktion zu verändern, und sie kann in dem Bereich von 0 bis etwa 95% liegen. Insgesamt sollte die kombinierte Anzahl der Mole der nicht sulfonierten und der sulfonierten, aromatischen Verbindungen die gleiche sein wie die Anzahl der Mole des Monomers, das Phthalazinon und eine Phenolgruppe enthält. Es sollte bemerkt werden, dass es die Absicht der Erfinder ist, dass diese Erfindung ein jedes Ionomer mit umfasst, dass durch ein Polymerisieren eines Monomers hergestellt wird, welches Phthalazinon und eine Phenolgruppe mit irgendeinem zum Ionomer beitragenden Monomer umfasst. Das zum Ionomer beitragende Monomer umfasst vorzugsweise Sulfonsäure oder Carboxylsäure.

[0038] In der Reaktion werden die Monomere vermischt mit einem azeotropen Lösungsmittel und mit einem inerten, aprotischen, polaren Lösungsmittel, welches mindestens 2 Mole einer Alkalimetallbase für ein jedes Mol des Monomers enthält, das Phthalazinon und eine Phenolgruppe enthält, und die Reaktion wird bis zu ihrer Vollendung durch die azeotrope Entfernung von Wasser bei einer Temperatur über dem azeotropen Siedepunkt des azeotropen Lösungsmittels in Gegenwart von Wasser weiter getrieben. Die Alkalimetallbase besteht vorzugsweise aus einem Alkalimetallhydroxid oder einem Alkalimetallcarbonat.

[0039] Diese Erfindung verwendet eine Polymerisationsreaktionstemperatur zwischen 150–200°C, eine Reaktionszeit von 4–32 Stunden. Die Polymerisationsreaktion kann durch die folgende Gleichung gekennzeichnet werden:



Lösungsmittel/Katalysator/Dehydratationsmittel



in welcher R_1 und R_2 ausgewählt werden aus Wasserstoffatom, einer Alkylgruppe oder einer aromatischen Gruppe. M besteht aus einem metallischen, basischen Ion. Es wird von denjenigen, die Experten auf diesem Gebiet sind, verstanden werden, dass die oben gezeigte resultierende Struktur repräsentativ für das Reaktionsprodukt ist, aber sie sollte nicht zum Zwecke der Begrenzung ausgelegt werden. Das Produkt kann Zufallsstrukturen, alternierende Strukturen oder Blöcke von irgendwelchen der Monomerreaktanden in irgendeiner Anordnung in dem Endprodukt enthalten.

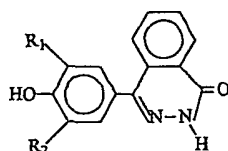
[0040] In einer Ausführung umfasst die Erfindung die folgenden Polymerisationsverfahren: ein gleiches molares Verhältnis von (sulfoniertem Benzophenon und Benzophenon) zu dem Monomer, das Phthalazinon und eine Phenolgruppe enthält, Basen von Metallen oder ein Überschuss von 100% an Salzen von Metallbasen, eine bestimmte Menge Toluol (Xylol oder Chloroform), eine bestimmte Menge an polaren Lösungsmitteln wie etwa Dimethylsulfoxid, Tetramethylsulfon, Phenylsulfon, 1-Methyl-2-pyrrolidinon, und N,N-Dimethylformamid werden in eine dreihalsige Flasche aufgegeben. Die Flasche ist ausgerüstet mit einer Stickstoffgasversorgung, mit einem kühlenden Kondensator und einem mechanischen Umrührer. Unter dem Schutz eines Stickstoffmantels wird das Reaktionsmedium bis zur Dehydrierung erwärmt. Das Wasser wird entfernt durch ein azeotropes Sieden mit azeotropen Dehydratationsmitteln, durch ein Erwärmen der Temperatur bis auf 150–220°C, mit 432 Stunden Polymerisationszeit. Nach einem natürlichen Abkühlen wird das gewünschte Reaktionsprodukt isoliert durch ein dreimaliges Wiederholen des folgenden Reinigungsverfahrens: Verdünnung mit einigen Lösungsmitteln, Koagulation, Filtrierung und Trocknung. Die gewünschten Produkte werden gekennzeichnet durch ein Messen ihrer Viskosität und anderer physikalischer Eigenschaften.

[0041] Diese Erfindung stellt Polymere her, die durch ein Infrarotspektrum (IR-Spektrum) und durch ein nuklearmagnetisches Resonanzspektrum (NMR) bestätigt werden. Durch eine Anpassung des sulfonierten Monomerverhältnisses, der Reaktionstemperatur und der Reaktionszeit, können mehrere, unterschiedliche, gewünschte Produkte hergestellt werden mit einem unterschiedlichen sulfonierten Gehalt und unterschiedlicher Viskosität.

[0042] Diese Erfindung stellt neue, sulfonierte Poly(phthalazinonetherketone) mit einem hohen Molekulargewicht her, die gute Eigenschaften aufweisen und für PEMFC Anwendungen geeignet sind. Die Membranmaterialien dieser Erfindung sind denen überlegen, die auf anderen poly(aromatischen Etherketonen) nach dem bisherigen Stand der Technik beruhen, hinsichtlich der Kriterien wie Eigenschaften der Oxidationsbeständigkeit bei hohen Temperaturen, und sie weisen ein niedriges Aufquellen im Wasser auf. Dieses Material kann zu einem Film durch Auflösung in N,N-Dimethylformamid verarbeitet werden, gefolgt von einem Gießen und Trocknen des nassen Films. Der getrocknete Film weist sehr gute mechanische Eigenschaften auf. Die guten mechanischen Eigenschaften sind gekennzeichnet durch die Referenz, die in dem U.S. Patent Nummer 4320224 gelehrt wird. Ein 0,2-Millimeter dicker Film, hergestellt durch ein Lösungsmittelgießen und Trocknen,

kann mindestens fünfmal mit einem Faltwinkel von 180° gefaltet werden. Wenn der gefaltete Film keine Brucheigenschaft aufweist, dann betrachtet man das Harz als ein solches, das gute mechanische Eigenschaften aufweist. Unser erfundenes Harz verfügt über solche guten mechanischen Eigenschaften. Diese Erfindung kann zweckmäßigerweise das sulfonierte Monomerverhältnis anpassen, um den sulfonierten Gehalt in den Produkten zu verändern, was die elektronische Leitfähigkeit und andere Eigenschaften der Produkte anpassen kann.

[0043] Zusätzlich zu der oben beschriebenen Verwendung von Poly(phthalazinonetherketonen) erzeugt eine alternative Ausführung der vorliegenden Erfindung Poly(phthalazinonethersulfone), die das Monomer enthalten, welches das Phthalazinon und eine Phenolgruppe enthält. In dieser Ausführung sind die verwendeten Phenylsulfon 4,4'-Difluoro(chloro, bromo, oder dinitro)phenylsulfone. Das sulfonierte Phenyl besteht aus einem 4,4'-Difluoro(chloro, bromo, oder dinitro)-3,3'-disulfonylierten Salz von Phenylsulfonen. Das Monomer, welches das Phthalazinon und eine Phenolgruppe enthält, weist die folgende molekulare Struktur auf:

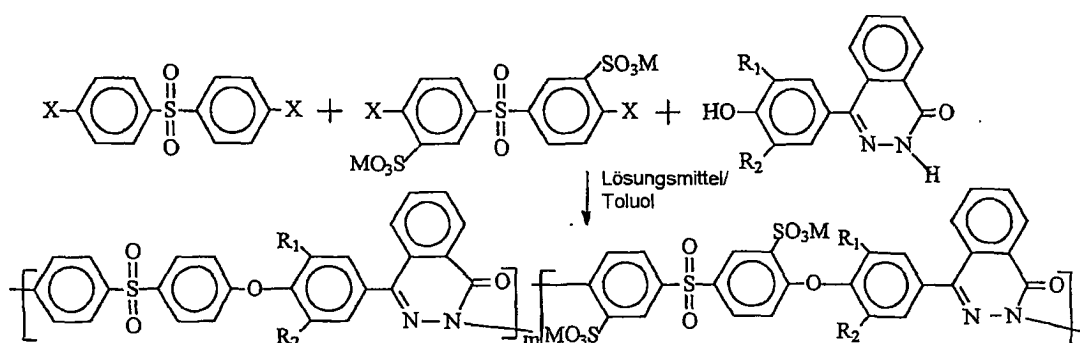


in welcher R_1 und R_2 ausgewählt werden aus Wasserstoffatom, einer C1-C4 linearen oder verzweigten Alkylgruppe oder einer aromatischen Gruppe.

[0044] In diese Ausführung verwendet die Erfindung Polymerisationsreaktionstemperaturen zwischen $140-220^\circ\text{C}$, eine Reaktionszeit von 1–36 Stunden. Sie verwendet Lösungsmittel für das Polymerisationsmedium, welches polare Lösungsmittel wie etwa Dimethylsulfoxid, Tetramethylensulfon, Phenylsulfon, 1-Methyl-2-pyrrolidinon, N,N-Dimethylformamid enthält; und sie verwendet Wasser und Methanol (oder Ethanol) als Koagulationsmittel.

[0045] Diese Ausführung weist die folgenden Polymerisationsverfahren auf: ein gleiches molares Verhältnis von (sulfoniertem Phenylsulfon und Phenylsulfon) zu einem Monomer, das Phthalazinon und eine Phenolgruppe enthält, eine bestimmte Menge einer Base eines Metalls oder eines Salzes einer Metallbase, Toluol (Xylol oder Chloroform) und Lösungsmittel werden zu einer dreihalsigen Flasche aufgegeben. Unter dem Schutz eines Stickstoffmantels wird das Reaktionsmedium bis zur Dehydrierung erwärmt. Das dehydrierte Wasser wird entfernt durch ein azeotropes Sieden mit azeotropen Dehydratationsmitteln, durch ein Erwärmen der Temperatur bis auf $140-220^\circ\text{C}$, mit einer Polymerisationszeit von 1–36 Stunden. Nach einem natürlichen Abkühlen wird das gewünschte Reaktionsprodukt isoliert durch ein dreimaliges Wiederholen der folgenden Reinigungsverfahren: Verdünnung mit einigen Lösungsmitteln, Koagulation, Filtrierung und Trocknung. Die gewünschten Produkte können gekennzeichnet werden durch ein Messen ihrer physikalischen, chemischen Eigenschaften.

[0046] Diese Ausführung kann durch die folgende Polymerisationsgleichung gezeigt werden:



in welcher R_1 und R_2 ausgewählt werden aus einem Wasserstoffatom, einer C1-C4 linearen oder verzweigten Alkylgruppe oder einer aromatischen Gruppe, M aus einem Natrium- oder Kaliumion besteht, X aus Fluor, Chlor, Brom oder einer Nitro- NO_2 Gruppe besteht und $m + n > \text{oder} = 20$ ist. Es wird von denjenigen, die Experten auf diesem Gebiet sind, verstanden werden, dass die oben gezeigte resultierende Struktur repräsentativ für das Reaktionsprodukt ist, aber sie sollte nicht zum Zwecke der Begrenzung ausgelegt werden. Das Produkt kann Zufallsstrukturen, alternierende Strukturen oder Blöcke von irgendwelchen der Monomerreaktanden in irgendeiner Anordnung in dem Endprodukt aufweisen.

[0047] Das erfindungsgemäß so hergestellte Polymer wird durch ein Infrarotspektrum (IR-Spektrum) und

durch ein nuklearmagnetisches Resonanzspektrum (NMR-Spektrum) bestätigt. Durch eine Anpassung des sulfonierten Monomerverhältnisses, der Reaktionstemperatur und der Reaktionszeit können mehrere, unterschiedliche, gewünschte Produkte hergestellt werden mit einem unterschiedlichen sulfonierten Gehalt und unterschiedlicher Viskosität. Es führt zu einer Anpassung der elektronischen Leitfähigkeit und anderen Eigenschaften. Diese Erfindung stellt neue, sulfonierte Poly(phthalazinonethersulfone) mit einem hohen Molekulargewicht her, was ein neues Ionenaustauschmembranmaterial darstellt. Die Membranmaterialien dieser Erfindung sind denen überlegen, die auf anderen poly(aromatischen Ethersulfonen) nach dem bisherigen Stand der Technik beruhen, hinsichtlich der Kriterien wie ein niedriges Aufquellen im Wasser und Eigenschaften der Oxidationsbeständigkeit bei hohen Temperaturen. Dieses Material kann in Filme durch Auflösung in N,N-Dimethylformamid verarbeitet werden, gefolgt von einem Trocknen des nassen Films. Der getrocknete Film weist eine sehr gute mechanische Zugfestigkeit und andere Eigenschaften auf.

[0048] Wie hier offenbart worden ist, verleiht das Reaktionsprodukt aus dem Kombinieren eines Monomers, das Phthalazinon und Phenolgruppen umfasst, mit mindestens einem Monomer von sulfonierten aromatischen Verbindungen dem resultierenden Produkt überraschende und wünschenswerte Eigenschaften, insbesondere für die Verwendung in Polymerelektrolytbrennstoffzellen. Ein Experte auf diesem Gebiet wird erkennen, dass ein weiterer Bereich von sulfonierten, aromatischen Verbindungen mit dem Phthalazinonmonomer verwendet werden kann, um die gewünschten Produkte herzustellen. Comonomere der nicht sulfonierten Versionen von diesen sulfonierten Monomeren können auch in der Reaktion vorhanden sein. Die Reaktionsbedingungen wie etwa Reaktionstemperaturen, Dehydratationsmittel und Koagulationsmittel können variieren, abhängig von der besonderen, sulfonierten aromatischen Verbindung, aber von einem Experten auf diesem Gebiet können sie leicht aus den bekannten Eigenschaften des Monomers oder des verwandten, nicht sulfonierten Produktes bestimmt werden.

[0049] Die hier offenbarten Polymere können zu einer Membran 10 geformt werden (so wie in dem Beispiel der Ausführung gezeigt, die in der [Fig. 1](#) dargestellt ist) unter Verwendung gut bekannter Verfahren nach dem Stand der Technik einschließlich des Lösungsgießens oder Trockenpressens. Die Leichtigkeit, mit der sich das Polymer in aprotischen, dipolaren, organischen Lösungsmitteln wie etwa DMSO auflöst, macht das Lösungsgießen zu dem bevorzugten Verfahren.

[0050] Ein wichtiger Parameter, der verwendet wird, um Ionomere zu charakterisieren, ist das Äquivalentgewicht. Innerhalb dieser Anwendung ist das Äquivalentgewicht (EW = equivalent weight) wie folgt definiert: es ist das Gewicht des Polymers in Säureform, das erforderlich ist, um ein Äquivalent NaOH zu neutralisieren. Ein höheres EW bedeutet, dass weniger aktive Ionenarten (z. B. Protonen) vorhanden sind. Wenn mehr von dem Polymer in Anspruch genommen wird, um ein Äquivalent Hydroxylionen zu neutralisieren, dann müssen weniger aktive Ionenarten innerhalb des Polymers vorhanden sein. Weil die Ionenleitfähigkeit im Allgemeinen proportional zu der Anzahl der aktiven Ionenarten in dem Polymer ist, würde man daher gerne das EW erniedrigen, um die Leitfähigkeit zu steigern. Die hier offenbarten Polymere können mit einem Bereich von EWs zwischen etwa 300 und größer als 4000 hergestellt werden, mit einem bevorzugten EW in dem Bereich von 400 bis 1500. Wie nach dem Stand der Technik gut bekannt ist, können durch ein Variieren der Konzentration der Reaktanden unterschiedliche Äquivalentgewichtsprodukte hergestellt werden. Zum Beispiel zeigt die Tabelle 1 in dem Beispiel der Ausführung, in welcher das sPPEK Polymer hergestellt wird, die Konzentrationen an 4,4'-Dihalo-(oder Dinitro)-3,3'-disulfonatsalz des Benzophenons [Monomer 2 in der Tabelle 1] und Dihalo-(oder Dinitro)-phenylbenzophenon [Monomer 1 in der Tabelle 1], die man verwenden würde, um verschiedene EW Polymere unter Verwendung der hier offenbarten Verfahren herzustellen. In der Tabelle 1 würde eine feste Konzentration an Phthalazinonmonomer von 10 Molen verwendet werden.

TABELLE 1*

Monomer 1	Monomer 2	EW	IEC
Mol	Mol	g/eq	meq/g
0,0	10,0	288	3,472
0,5	9,5	299	3,345
1,0	9,0	311	3,214
1,5	8,5	325	3,080
2,0	8,0	340	2,941
2,5	7,5	357	2,799
3,0	7,0	377	2,652
3,5	6,5	400	2,500
4,0	6,0	427	2,344
4,5	5,5	458	2,183
5,0	5,0	496	2,016
5,5	4,5	542	1,844
6,0	4,0	600	1,667
6,5	3,5	674	1,483
7,0	3,0	773	1,293
7,5	2,5	912	1,096
8,0	2,0	1120	0,893
8,5	1,5	1467	0,682
9,0	1,0	2160	0,463
9,5	0,5	4240	0,236

* Feste Konzentration an Phthalazinonmonomer von 10 Molen

[0051] Es ist von den Erfindern auch entdeckt worden, dass die hier offenbaren, erfindungsgemäßen Polymere in verschiedene Komponenten von Brennstoffzellen eingebunden werden können, um im hohen Maße wünschenswerte Produkte herzustellen. Zum Beispiel können die erfindungsgemäßen Polymere als die festen Polymerelektrolyte in einer Wasserstoff-Luft- oder in einer direkten Methanolbrennstoffzelle verwendet werden. Weiterhin können sie in ein poröses Polymersubstratmaterial eingebunden werden, um dünne, feste Membranen herzustellen, wie sie in dem Beispiel der Ausführung der [Fig. 2](#) gezeigt sind, in der das Substrat **20** und das Ionomer **21** eine Verbundmembran **22** bilden. Die Substrate **20** können umfassen, ohne aber darauf begrenzt zu sein, poröse Polyolefine einschließlich Polyethylen, Polypropylen und Polytetrafluoroethylen. Polytetrafluoroethylen ist ein besonders wünschenswertes, poröses Substrat wegen seiner chemischen Trägheit und seiner hohen Schmelztemperatur. Verschiedene Verfahren zum Herstellen von porösem Polytetrafluoroethylen sind nach dem Stand der Technik bekannt. Ein besonders bevorzugtes, poröses Polymersubstrat ist expandiertes Polytetrafluoroethylen, wie es in dem U.S. Patent 3953566 beschrieben ist. Unter Verwendung der von Bahar et. al. in den Patenten U.S. Patent RE 37707, RE 37756 und RE 37701 offenbarten Verfahren kann ein fester Verbundpolymerelektrolyt mit im hohen Maße wünschenswerten Eigenschaften hergestellt werden.

[0052] Zusätzlich ist die Einbindung des erfindungsgemäßen Ionomers innerhalb der Anoden- und Kathoden-elektrodenstrukturen wünschenswert. Es bietet das Potential für eine verbesserte Zellenleistungsfähigkeit, sowohl im Hinblick auf die Leistungsdichte als auch auf die Methanolübergangs-Barriereigenschaften (mit einer begleitenden Verbesserung hinsichtlich der Spannungs- und Brennstoffwirkungsgrade) in direkten Methanolbrennstoffzellen.

[0053] Brennstoffzellenelektroden, welche die erfindungsgemäßen Polymere umfassen, können auf der Basis einer Tinte vorliegen, typischerweise hergestellt durch ein Mischen von geeigneten Mengen des Ionomers mit einem Katalysator und mit Lösungsmitteln, womit eine Aufschlämmung oder Tinte erzeugt wird. Diese Tinte kann dann direkt auf eine Membran oder auf die Abziehschubstrata aufgetragen werden, welche die Katalysa-

torschicht auf die Membran über Standardtechniken des Heißpressens übertragen.

[0054] Brennstoffzellenelektroden, welche das obige Ionomer enthalten, können auch hergestellt werden unter Verwendung von PTFE-gebundenen, katalysierten Gasdiffusionselektroden(GDE)-Bauarten, in denen der Methanoltransportwiderstand des Ionomers dazu verwendet wird, um die PTFE-Katalysatorstruktur zu imprägnieren (unter Verwendung von Streichen, Gießen, Sprühen usw.). Von den Anoden und Kathoden, die unter Verwendung dieses Ionomers hergestellt werden, nimmt man an, dass sie sowohl die Methanolübergangs-Barriereigenschaften des Membranelektrodenzusammenbaus MEA (membrane electrolyte assembly) als auch die Elektrodenleistungsfähigkeit der Zelle verbessern (wenn man sie mit NAFION® imprägnierten Elektroden vergleicht).

[0055] Zusätzlich können gegenüber von Methanol tolerante/unempfindliche Kathoden auch mit den Ionomeren hergestellt werden. Solche Elektroden können die Zellenleistungsfähigkeit und den Spannungswirkungsgrad in einer DMFC-Zelle steigern, da das übergegangene Methanol die Sauerstoffreduktionsaktivität der Luftpolelektrode nicht nachteilig beeinträchtigen würde. Der hohe Widerstand dieses Polymers gegenüber einer Methanolpermeation macht sie geeignet und vorteilhaft für ihre selektive Einbindung als Elektrodenionomer für eine DMFC-Kathode, womit sich daher eine Luftpolelektrode mit gegenüber von Methanol toleranten/unempfindlichen Eigenschaften ergibt. Wenn die in diesem Patent verwendeten Ionomere in ausreichend hohen Ionomer/Metallverhältnissen vorhanden sind, um wirksam den Pt Katalysator zu blockieren/zu bedecken, dann vermutet man, dass die Kathodenzone eine hohe Methanolintensität auf Grund des hohen Methanolpermeationswiderstandes dieses Polymers zeigen wird.

[0056] Gegenüber von Methanol tolerante/unempfindliche Kathoden können hergestellt werden durch ein Vorbehandeln des Elektrokatalysators vor der Elektroden/Tintenherstellung mit einer Lösung des obigen Polymers. Die Vorbehandlung kann aus einem wirkungsvollen Mischen und einer wirkungsvollen Herstellung eines Kontaktes der Ionomerlösung und der Katalysatorphasen und einer nachträglichen Verflüchtigung des Lösungsmittels bestehen, was somit zu einer Pt-Katalysatorphase führt, die wirksam mit einer "Haut" ("skin") des gegenüber der Methanolpermeation resistenten Ionomers bedeckt ist. Dieser vorbehandelte Katalysator kann verwendet werden, um Kathodenelektroden verschiedener Bauarten herzustellen unter Verwendung von Verfahren, die nach dem Stand der Technik bekannt sind, einschließlich Tinten-, Gasdiffusionselektroden usw.

[0057] Ein anderer Ansatz, um gegenüber von Methanol tolerante/unempfindliche Kathoden herzustellen, würde darin bestehen, eine Tinte mit dem obigen Ionomer, Lösungsmittel und Katalysator herzustellen, aber unter Verwendung eines hohen Ionomer/Metallverhältnisses. Die resultierende aus trockener Tinte bestehende Elektrode würde die Pt-Phase wirksam "blockiert" haben durch das gegenüber der Methanolpermeation resistente Ionomer.

[0058] Schließlich können gegenüber von Methanol tolerante/unempfindliche Kathoden mit einer PTFE-gebundenen, katalysierten ODE Bauart hergestellt werden durch ein Eintauchen der ODE in eine Lösung des obigen Ionomers. Das Ionomer wird dann vollständig die Struktur imprägnieren und sättigen, womit daher die Pt-Phase vollständig und wirksam bedeckt ist.

[0059] Die erfindungsgemäßen Polymere können zu einem Membranelektrodenzusammenbau hergestellt werden unter Verwendung verschiedener Ansätze, die nach dem Stand der Technik bekannt sind, wie es in dem Beispiel der Ausführung der [Fig. 3](#) gezeigt ist, in welcher der Membranelektrodenzusammenbau **33** aus einem Elektrolytseparator **32** und zwei Elektroden **30** und **31** hergestellt ist. Das erfindungsgemäße Polymer kann in eine oder mehrere Elektroden eingebunden werden, welche die erfindungsgemäßen Polymere umfassen; und/oder der Elektrolytseparator umfasst die erfindungsgemäßen Polymere. Eine oder mehrere der vorstehenden MEAs können in eine arbeitende Brennstoffzelle **43** einmontiert werden, wie es in dem Beispiel der Ausführung der [Fig. 4](#) gezeigt ist, in der die MEA **33** mit zwei Gasdiffusionsmedien **40** und **41** zusammenmontiert ist, von denen ein oder mehrere auch die erfindungsgemäßen Polymere umfassen können. Um Elektrizität zu erzeugen, wird die Brennstoffzelle mit einer externen Belastung durch die Leitungen **44** und **45** verbunden. Wie nach dem Stand der Technik gut bekannt ist, können auch mehrfache MEAs zu einem stapelförmigen Brennstoffzellenaufbau zusammenmontiert werden durch ein Trennen der mehrfachen MEAs mit den gebundenen Gasdiffusionsmedien **47** mit bipolaren Platten. Die resultierende Brennstoffzelle kann mit einer Vielfalt von Brennstoffen und Oxidationsatmosphären verwendet werden, um Elektrizität zu erzeugen. Brennstoffe können enthalten Wasserstoff; Alkohole einschließlich Methanol oder Ethanol; oder andere Kohlenwasserstofffluide. Oxidationsatmosphären können Sauerstoff, Luft, Wasserstoffperoxid oder andere Fluide enthalten, die mit Bezug auf den Wasserstoff oxidieren. Schließlich können die erfindungsgemäßen Ionomere den Elektrolytseparator in einer Elektrolysezelle umfassen, wo die Elektrizität dazu verwendet wird um Produkte herzu-

stellen.

[0060] Die folgenden Verfahren werden verwendet, um die gemäß der obigen Beschreibung hergestellten Ionomere zu charakterisieren.

ÄQUIVALENTGEWICHT (EQUIVALENT WEIGHT = EW)

[0061] Die Ionenaustauschkapazität wird hier gemessen durch ein Bestimmen des Äquivalentgewichtes (equivalent weight = EW) wie folgt: ein trockenes Gewicht von 0,5–1,0 g der Polymermembran in der SO_3H Form wird in 50 ml gesättigter NaCl Lösung eingetaucht. Die resultierende Auflösung, welche die Polymermembran enthält, wird mit einer 0,1 N NaOH Lösung titriert. Das Äquivalentgewicht wird aus der Ionenaustauschkapazität bestimmt gemäß

$$\text{EW}(\text{g}/\text{\AA}quivalent) = 1000/\text{IEC}$$

in der

$$\text{IEC} (\text{meq/g}) = [\text{ml NaOH} \times 0,1 \text{ N}]$$

Feststoffgewicht des getrockneten Ionomers (g)

RAUMTEMPERATUR-WIDERSTAND

[0062] Eine Membranprobe von etwa 2 Zoll bis etwa 3 Zoll in der Größe wird zuerst unter Raumbedingungen von 21 Grad C, 55% RH (relativer Feuchte = relative humidity) während einer Zeitdauer von 24 Stunden ins Gleichgewicht gebracht. Sie wird dann in einen Plastikbecher eingetaucht, der deionisiertes Wasser bei Raumtemperatur enthält. Zwei Messungen werden über eine Zeitdauer von 2 Stunden genommen: die erste nach 30 Minuten und die zweite nach 2 Stunden. Um die Messungen durchzuführen, wird die Membranprobe aus dem Wasser herausgenommen und mit Papiertüchern trocken getupft. Die Dicke wird dann unmittelbar gemessen unter Verwendung eines MT60M Heidenhain. (Schaumburg, Illinois) Dickenmessgerätes, das mit einer Heidenhain ND281B Digitalanzeige verbunden ist. Das Messgerät wird vertikal über einer flachen Platte befestigt und Messungen werden an acht unterschiedlichen Stellen auf der Probe vorgenommen, welche die Ecken und das Zentrum der Probe abdecken. Die mit einer Feder belastete Sonde des Messgerätes wird für jede einzelne Messung mäßig auf den Film heruntergelassen, um die Kompression zu minimieren. Der Mittelwert der acht Werte wird als die Probendicke verwendet. Der Innenwiderstand der Membran **10** wird dann unter Verwendung einer Vier-Punkt-Leitfähigkeitszellensonde gemessen, wie sie in [Fig. 5](#) gezeigt ist. Die Sensoren **55** der Leitfähigkeitszelle **50** sind annähernd ein Zoll lang und annähernd ein Zoll voneinander entfernt. Eine Zwischenlage aus Plexiglas **51** liefert eine Isolierung zwischen den Stromsonden **54** und den Sensoren **55**. Die Zelle wird mit Nyloonschrauben **52** zusammengehalten und ein elektrischer Kontakt mit den Sonden wird durch die Löcher **53** hergestellt. Während der Messung wird ein 900 g Gewicht (nicht gezeigt) auf die Zelle geladen, um einen guten Kontakt zu gewährleisten. Man hat herausgefunden, dass der Widerstandswert unabhängig von einem weiteren Druck auf die Leitfähigkeitszelle **50** ist. Der Widerstand wird durch Verbindungsleitungen (nicht gezeigt) durch die Löcher **53** gemessen unter Verwendung einer 10 mV AC Amplitude (Wechselstromamplitude) bei einer Frequenz von 1000 Hz, angelegt von einem Solartron SI 1280B Gerät, das durch eine von Scribner Associates geschriebene ZPlot Software gesteuert wird. Die Messungen werden in der potentiostatischen Art aufgenommen. Unter diesen Bedingungen hat man herausgefunden, dass der Phasenwinkel durch die Messung hindurch unbedeutend ist. Die Ionenleitfähigkeit bei Raumtemperatur in S/cm für eine jede Messung wird berechnet am der Formal

$$\sigma = L_2 / (R \times L_1 \times D)$$

in der σ die Ionenleitfähigkeit bei Raumtemperatur ist, L_2 die Entfernung zwischen den Sensoren ist, hier gleich 2,5654 cm, L_1 die Länge des Sensors ist, hier 2,5603 cm, D die gemessene Dicke der Membran in cm ist und R der gemessene Widerstand in Ohm ist. Der Innenwiderstand der Membran in $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$ wird berechnet aus der Leitfähigkeit nach der Formel:

$$\rho = D/\sigma$$

[0063] Die Ergebnisse zeigen, dass die Ionenleitfähigkeit bei Raumtemperatur für alle getesteten Proben unabhängig ist von der Wässerungszeit zwischen 30 Minuten und 2 Stunden. Der wiedergegebene Wert ist der aus den zwei Messungen berechnete Durchschnitt.

METHANOLTRANSPORTWIDERSTAND

[0064] Eine Methanolpermeationsvorrichtung wird verwendet, um bei dem festen Polymerelektrolyten die Methanoltransportwiderstandseigenschaften zu bewerten.

[0065] Membranproben, die getestet werden sollen, werden während einer Zeitdauer von einem Minimum von 10 Minuten vor dem Testen in DI Wasser getränkt. Der Schritt des Wässerns ermöglicht es der Membran, im Wasser ein Gleichgewicht zu erreichen und vorzuquellen, bevor sie mit der Testaufspannvorrichtung zusammengebaut wird. Ein 5-cm × 7 cm Membranstück wird dann so geschnitten, dass es in die Testaufspannvorrichtung passt, die schematisch in der [Fig. 6](#) gezeigt ist. Die Membranprobe **61** wird zwischen zwei vorher zugeschnittenen 1-mil Polyethylenaphthalen (PEN) Dichtungen **62** befestigt. Die Dichtungen werden geschnitten, um ein offenes Fenster von 3-cm × 3,5-cm entsprechend einer Testfläche von 10,5 cm² zurückzulassen. Die nasse Membrandicke dieser Testfläche wird unmittelbar mit einer Mitutoyo Schnapp-Messvorrichtung (Modell # 7301) gemessen. Die Messungen werden an sechs unterschiedlichen Stellen durchgeführt und der Mittelwert der sechs Werte wird als die Dicke der nassen Probe verwendet.

[0066] Die Membran-Dichtungs-Anordnung wird dann in die Testaufspannvorrichtung **67** hineingebracht mit dem offenen Fenster in Richtung des Austrittsendes der Zelle. Eine 2M Methanolzufuhrlösung wird in die Testaufspannvorrichtung in den Einlasskanal **63** mit einer Fließgeschwindigkeit von 5 ml/min eingeführt, während DI Wasser in die Testaufspannvorrichtung in den Einlasskanal **65** mit einer Fließgeschwindigkeit von 5 ml/min eingeführt wird. Die Testaufspannvorrichtung wird ein paar Mal gekippt, um zu gewährleisten, dass keine Luftblasen in den Fließkanälen eingeschlossen sind, und sie wird dann mit dem Auslassende nach oben ausgerichtet in einer Wasserbadvorrichtung bei 60 Grad C schräg aufgestellt. Sowohl die Methanol Zufuhrlösung als auch das Spülwasser werden durch die Testaufspannvorrichtung zugeführt während einer Zeitdauer von einem Minimum von einer Stunde, um zu ermöglichen, ein Gleichgewicht herzustellen und um einen stationären Zustand der Permeationsgeschwindigkeit des Methanols durch die getesteten Proben zu erreichen. Während dieser 1 Stunde der Gleichgewichtszeit verlässt die Methanollösung die Testaufspannvorrichtung durch den Auslasskanal **64**, während das Spülwasser die Testaufspannvorrichtung durch den Auslasskanal **66** verlässt. Sowohl die Methanol- als auch die Wasseraustragsausflüsse werden während der Gleichgewichtszeit weggeworfen.

[0067] Nach einer Stunde wird dann von dem Wasseraustrag oder dem Wasserpermeat **66** in Intervallen von 5 Minuten 4-mal eine Probe genommen. Jede Probe wird in einem 5 ml Glasfläschchen gesammelt und analysiert hinsichtlich der Methanolkonzentration durch ein Perkin Elmer Auto System XL Gaschromatograph.

[0068] Vier Standards werden hergestellt: 80, 800, 4000 und 8000 PPM von Methanol in Wasser. Von allen Standards wird zweimal durch den Gaschromatographen (GC) eine Probe genommen, um eine Kalibrierungskurve der Methanolscheitelfläche versus PPM von Methanol zu erhalten. Jede Probe des Wasserpermeats wird auch zweimal entnommen und die gemessene Methanolscheitelfläche wird umgewandelt in PPM von Methanol unter Verwendung der Kalibrierungskurve. Die Konzentration der Methanolzufuhr wird auch durch GC nach einer 40-fachen Verdünnung verifiziert.

[0069] Die gesamte Permeabilität des Methanols wird berechnet gemäß:

$$P_{\text{total}}(\text{cm}^2/\text{sec}) = [(C_{\text{perm}} \times V_{\text{perm}})/A] \times [t/[(C_{\text{feed}} - C_{\text{perm}})]]$$

in der:

C_{perm} = Konzentration des Permeatwassers (umgewandelt PPM von GC in Mol/cm³)
 C_{feed} = Konzentration der Methanolzufuhr (Mol/cm³)
 V_{perm} = Fließgeschwindigkeit des Wassers (cm³/sec)
 t = nasse Dicke (cm)
 A = Testfläche (cm²)

[0070] Ein Gesamtwiderstand wird dann berechnet gemäß:

$$R_{\text{total}}(\text{sec/cm}) = t/P_{\text{total}}$$

[0071] Der Methanoltransportwiderstand der Probe wird dann berechnet, indem man den Widerstand der Testaufspannvorrichtung von dem Gesamtwiderstand abzieht, d. h.:

$$R_{\text{Probe}} = R_{\text{total}} - R_{\text{Zelle}}$$

[0072] Die Testaufspannvorrichtung ist so ausgelegt, dass sie das Rauschen minimiert, um einen geeigneten Fluss und eine konstante Konzentration über die Testfläche hinweg zu gewährleisten; ein Teil des Methanoltransportwiderstandes kann jedoch dem Anteil der Testaufspannvorrichtung zugerechnet werden und muss daher von dem gemessenen Gesamtwiderstand subtrahiert werden. Der Widerstand der Testaufspannvorrichtung, R_{Zelle} , wird aus dem Testen von NAFION® Perfluorosulfonsäure-Membranen (1100 EW) dreier unterschiedlicher Dicken bestimmt. Der Gesamtwiderstand für diese drei Proben wird grafisch gegen die Membrandicke aufgetragen und der Widerstand der Aufspannvorrichtung wird extrapoliert aus dem Schnittpunkt der gemäß den Daten linear angepassten Kurve mit der y-Achse (für einen Wert der Dicke Null).

RELATIVER AUSWAHLFAKTOR RSF (RELATIVE SELECTIVITY FACTOR)

[0073] Wie oben beschrieben gibt es zwei verschiedene, wichtige Membraneigenschaften für feste Polymer-elektrolyte in direkten Methanolbrennstoffzellen: den Ionenwiderstand und den Widerstand gegenüber dem Methanoltransport. Um die Kombination von diesen zweien zu bewerten, wird ein relativer Auswahlfaktor RSF (Relative Selectivity Factor) wie folgt definiert:

$$\text{RSF} = \frac{\left(\frac{\rho_{\text{NAFION}^{\circledast}117}}{R_{\text{total}}^{\text{NAFION}^{\circledast}117}} \right)}{\left(\frac{\rho_{\text{test}}}{R_{\text{total}}^{\text{test}}} \right)}$$

in welchem:

$\rho_{\text{NAFION}^{\circledast}117}$ und ρ_{Test}

die Ionenwiderstände des NAFION® 117 bzw. der Testprobe sind, wobei jeweils der Durchschnitt über mindestens drei bzw. mindestens zwei Proben gebildet worden ist.

$R_{\text{total}}^{\text{NAFION}^{\circledast}117}$ und $R_{\text{total}}^{\text{Test}}$

die Methanoltransportwiderstände des NAFION® 117 bzw. der Testprobe sind, wobei jeweils der Durchschnitt über mindestens drei bzw. mindestens zwei Proben gebildet worden ist.

[0074] Das hier als die Referenz verwendete NAFION® 117 Material wird gekennzeichnet unter Verwendung einer IR Messung, die unter Verwendung eines DigiLab FTS 4000 Excaliber in dem Modus einer horizontal gedämpften Totalreflexion (HATR = horizontal attenuated total reflectance) mit einem ZnSe Kristall durchgeführt wird. Die Messung verwendet eine Auflösung von 4 und 20 Scans werden co-addiert. Die Ergebnisse dieser Messung sind in [Fig. 10](#) gezeigt.

[0075] Der RSF für die Standard NAFION® 117 Membran ist durch eine willkürliche Definition gleich 1. Materialien, die ein niedrigeres Verhältnis des Ionenwiderstandes gegenüber dem Methanoltransportwiderstand aufweisen als die NAFION® 117 Membran, sollten überlegene Materialien für direkte Methanolbrennstoffzellen sein. Solche Materialien werden daher einen RSF größer als eins aufweisen.

ELEKTROCHEMISCHE MESSUNG DES METHANOLÜBERGANGES

[0076] Diese Messung wird in einer direkten Methanolbrennstoffzelle (DMFC = direct methanol fuel cell) durchgeführt durch ein Auswerten des elektrochemischen Grenzstromes, der seinen Ursprung in der Elektrooxidation des Methanolflusses hat, wie es beschrieben ist in X. Ren, T. Zawodzinski Jr., F. Uribe, H. Dai und S. Gottesfeld Elektrochem. Soc. Proc. Vol 95-23 S. 284 First Intl. Symp. an Proton Conducting Membrane Fuel Cells I The Electrochemical Society (1995).

[0077] Kurz gesagt, dieselbe MEA ((Membranelektrodenanordnung), die für die DMFC Polarisationsleistungsfähigkeit verwendet wird, wird für den elektrochemischen Übergang (crossover) verwendet. Die Luftpolelektrode oder Kathode wird in eine N₂ Elektrode umgewandelt. Die Anode ist unverändert eine fließende Methanollösung. Eine externe Leistungsversorgung oder ein Potentiostat wird dann in einem bipolaren Modus (Arbeitselektrode = N₂ Elektrode, Gegen/Referenz Elektrode = Methanol (Brennstoff) Elektrode) verwendet, um die Zelle extern vorzuspannen. Die Elektrooxidation des übergegangenen Methanols tritt in der N₂ Elektrode (Arbeitselektrode) auf, wobei sie der folgenden Redoxreaktion folgt:



und die Elektroreduktion des Protonenflusses zum H_2 :



findet in der Methanolelektrode (Gegen/Referenzelektrode) statt. Der stationäre Methanolelektrooxidationsstrom wird dann gegen das angelegte Zellenpotential (typischerweise 0 to IV) gemessen: er steigt mit dem Zellenpotential und an und wird typischerweise einen Grenzwert oder ein Plateau erreichen. Dieser Grenzstrom wird dann ein Maß der Methanolübergangsgeschwindigkeit und sein Fluss kann aus der folgenden Beziehung berechnet werden:

$$F_{\text{Übertragung}} = (i_{\text{grenz}} \times 1000)/6F$$

[Gleich. in den engl. Bezeichn.: $F_{\text{crossover}} = (i_{\text{lim}} \times 1000)/6F$]

in der $i_{\text{grenz}} (= i_{\text{lim}})$ die gemessene Grenzstromdichte in mA/cm^2 ist, F ist die Faraday Konstante, die gleich $96.487 \text{ A}\cdot\text{s}/\text{mol}$ ist, und $F_{\text{crossover}}$ ist in $\text{Mikromol}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$.

[0078] Spezifisch wird die elektrochemische Methanolübergangsmessung auf der Zelle durchgeführt unter Verwendung eines extern vorgespannten Amel sog. 2055 High Power Galvanostat/Potentiostat von Amel Instruments in Verbindung mit einem sog. Amel Programmable Function Generator (Model 568). Die Zelle bleibt mit derselben Globetech Gaseinheit verbunden, die für die Brennstoffzellen-Polarisationsexperimente verwendet werden, die unten bei der Charakterisierung der Beispiele und der vergleichenden Beispiele beschrieben werden. Das Verfahren für diesen Test läuft wie folgt ab: die Zelle wird potentiostatisch vorgespannt in einem bipolaren Modus (Arbeitselektrode = N_2 Elektrode, Gegen/Referenz Elektrode = Methanolelektrode) mit einem Zellenpotential (Arbeits- versus Referenz-), das einen Bereich von $0 \rightarrow 900 \text{ mV}$ umspannt, langsam gescannt mit $2 \text{ mV}/\text{sec}$. Die niedrige Scan-Geschwindigkeit wird verwendet, um eine stationäre Strommessung zu gewährleisten. Die Zelle wird bei 60 Grad C mit einer Anode gehalten, bei der $2,5 \text{ ml}/\text{min}$ einer $1,0 \text{ M CH}_3\text{OH}$ Lösung fließen, und mit einer Kathode, bei der 50 sccm N_2 fließen, gesättigt bei 65 Grad C . Die Linien der Wärmespur zu der Zelle werden bei $75/70 \text{ Grad C}$ für die Anode bzw. Kathode gehalten. Mindestens drei Scans werden durchgeführt, um den Durchschnitt eines charakteristischen Methanolüberganges des Grenzstromes zu bilden, ein jeder Scan wird im Abstand von ca. 15 Minuten durchgeführt, um eine Stabilisierung der Zelle vor jeder Messung zu stabilisieren. Der Methanolübergang wird so wie oben beschrieben berechnet.

[0079] Die folgenden Beispiele dienen lediglich zur Demonstration, aber nicht dazu, die erfindungsgemäßen Ionomere und die Verfahren, um sie herzustellen, zu begrenzen. Soweit nicht anderweitig spezifisch erwähnt, setzt sich die Quelle der in den Beispielen verwendeten Verbindungen wie folgt zusammen: 4,4'-Difluorobenzophenon wird von Aldrich Chemical Co. gekauft und ohne eine weitere Reinigung verwendet. 4-(4-Hydroxyphenyl)phthalazinon (geliefert von der Dalian University of Technology) wird so verwendet, wie es erhalten worden ist. 5,5'-Carbonylbis(2-fluoro-benzolsulfonat) wird durch eine Sulfonierung von 4,4'-Difluorobenzophenon gemäß dem allgemeinen Verfahren synthetisiert, über das Wang berichtet [F. Wang, T. Chen, J. Xu, Macromol. Chem. Phys. 1998, 199, 1421]. Dimethylsulfoxid (DMSO) und Toluol werden durch Destillation gereinigt und über 4A Molekularsieve gespeichert. Andere Reagenzien und Lösungsmittel werden im Handel erhalten und ohne weitere Reinigung verwendet.

BEISPIEL 1: sPPEK POLYMERHERSTELLUNG

[0080] 2,5338 Gramm (6 Millimol) Dinatrium-3,3'-sulfonyl(4,4'-difluorobenzophenon), 5,2368 Gramm (24 Millimol) 4,4'-Difluorobenzophenon, 7,1474 Gramm (30 Millimol) 4-(4-Hydroxyphenyl)phthalazinon und 3,1796 Gramm (30 Millimol) Natriumcarbonat, 40 Milliliter Toluol, 60 Milliliter Dimethylsulfoxid werden zu einer dreihalbsigen Flasche aufgegeben, welche mit einer Stickstoffreinigungsversorgung, einem kühlenden Kondensator und einem mechanischer Umrührer ausgerüstet ist. Unter dem Schutz des Stickstoffmantels wird die Flasche erwärmt bis auf 190°C während einer Zeitdauer von 8 Stunden der Polymerisation. Während der Polymerisation wird Wasser erzeugt und durch ein azeotropes Sieden mit Toluol entfernt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsprodukt mit Dimethylsulfoxid verdünnt, gefolgt von einer Koagulation durch eine 1:1 Ethanol/Wasser-Mischung, bezogen auf das Gewicht. Das Koagulat wird dreimal filtriert, dann in einem Vakuumofen bei 80°C getrocknet. Das erhaltene Produkt weist eine verminderte Viskosität von $1,08 \text{ dl}/\text{g}$ auf, eine Glasübergangstemperatur von 252°C und einen thermischen Gewichtsverlust von 10% bei 532°C .

BEISPIEL 2: sPPEK POLYMERHERSTELLUNG

[0081] 5,0675 Gramm. (12 Millimol) Dinatrium-3,3'-sulfonyl(4,4'-difluorbenzophenon), 3,9276 Gramm (18 Millimol) 4,4'-Difluorbenzophenon, 7,1474 Gramm (30 Millimol) 4-(4-Hydroxyphenyl)phthalazinon und 3,1796 Gramm (30 Millimol) Natriumcarbonat, 40 Milliliter Toluol, 60 Milliliter Dimethylsulfoxid werden zu einer dreihalsigen Flasche aufgegeben, welche ausgerüstet ist mit einer Stickstoffeinigungsversorgung, einem kühlenden Kondensator und einem mechanischen Umrührer. Unter dem Schutz des Stickstoffmantels wird die Flasche erwärmt bis auf 190°C während einer Zeitdauer von 8 Stunden der Polymerisation. Während der Polymerisation wird Wasser erzeugt und durch ein azeotropes Sieden mit Toluol entfernt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsprodukt mit Dimethylsulfoxid verdünnt, gefolgt von einer Koagulation durch eine 1:1 Ethanol/Wasser-Mischung, bezogen auf das Gewicht. Das Koagulat wird dreimal filtriert, dann in einem Vakuumofen bei 80°C getrocknet. Das erhaltene Produkt weist eine verminderte Viskosität von 3,38 dl/g auf, eine Glasübergangstemperatur von 308°C und einen thermischen Gewichtsverlust von 10% bei 497°C.

BEISPIEL 3 sPPEK POLYMER- UND MEMBRANHERSTELLUNG

[0082] Ein fester Polymerelektrolyt aus sPPEK (= fester sPPEK Polymerelektrolyt) wird wie folgt hergestellt: in einer dreihalsigen 150 ml Flasche, welche ausgerüstet ist mit einer Dean-Stark Falle, einem Kondensator, einer Stickstoffauskleidung, werden 20 mMol 4-(4-Hydroxyphenyl)phthalazinon, eine Mischung aus 5,5'-Carbonylbis(2-fluorbenzolsulfonat) und 4,4'-Difluorbenzophenon (20 mMol) und eine geeignete Menge Alkali in eine Mischung aus 40 ml DMSO und 45 ml Toluol hinzu gegeben. Die Mischung wird unter Rückfluss gehalten während einer Zeitdauer von 3 h bei 150 C und dann wird ein Überschuss an Toluol abdestilliert. Die Mischung wird erwärmt bei 175 C während einer Zeitdauer von 20 h. Dann wird die Reaktionsmischung bis auf Raumtemperatur abgekühlt und in Wasser gegossen, um das Copolymer auszufällen. Das Rohprodukt wird dann sechsmal mit heißem Wasser gewaschen, um die anorganischen Salze zu entfernen. Das gereinigte Polymer wird filtriert und getrocknet im Vakuum bei 100 C während einer Zeitdauer von 48 h. Das resultierende Polymer ist ein sPPEK Polymer, das oben gezeigt ist, wobei R₁ und R₂ gleich Wasserstoff sind, und M gleich Na ist.

[0083] Eine Membran wird hergestellt durch Gießen einer 3% Lösung in DMSO auf eine Glasplatte in einer staubfreien Umgebung. Die Membranen werden bei 85 C während einer Zeitdauer von 10 h getrocknet und nachfolgend in einem Vakuumofen bei 100 C während einer Zeitdauer von 48 h getrocknet. Die resultierende Membran wird dann mit Hilfe des Ionenaustausches einer sauren Form zugeführt. Das EW des Polymers, so wie es aus den Stoffbestandteilen berechnet wird, beträgt 621, während dasjenige, das unter Verwendung des oben beschriebenen Verfahrens experimentell gemessen worden ist, 633 beträgt, womit innerhalb des experimentellen Fehlerbereiches eine Übereinstimmung gegeben ist. Diese Übereinstimmung weist darauf hin, dass die anhängenden Sulfonatgruppen erfolgreich an die Polymerketten angebunden worden sind.

[0084] Der relative Auswahlfaktor (RSF), so wie er oben beschrieben worden ist, wird für die resultierende feste Polymerelektrolytmembran berechnet. Der berechnete RSF beträgt 1,28, was einen Hinweis darauf liefert, dass zu erwarten ist, dass die Membran eine verbesserte, direkte Leistungsfähigkeit der Methanolbrennstoffzelle über die Standard NAFION® 117 Membran zeigt, wenn sie als ein fester Polymerelektrolyt in einer direkten Methanolbrennstoffzelle verwendet wird.

BEISPIEL 4 UND VERGLEICHENDES BEISPIEL A UND B: HERSTELLUNG VON MEAs

[0085] Um den erfindungsgemäßen festen Polymerelektrolyten unter Brennstoffzellenbedingungen zu beurteilen, werden Membranelektrodenanordnungen (MEAs) hergestellt sowohl für den erfindungsgemäßen festen Polymerelektrolyten in Säureform des Beispiels 3 als auch für zwei vergleichende Beispiele, für eine Säureform der NAFION® Membran 117 (Vergleichendes Beispiel A) und für eine Säureform der NAFION® Membran 112 (Vergleichendes Beispiel B), beide Membranen erhältlich von E. I. Du Pont de Nemours Corporation. Die zwei vergleichenden Beispiele sind kommerzielle Materialien von festen Polymerelektrolyten aus Perfluorosulfonsäure, wobei das Äquivalentgewicht 1100 beträgt. Die zwei Materialien unterscheiden sich nur in der Dicke, wobei die NAFION® Membran 117 eine nominale Dicke von 7 mils oder 175 Mikrometer aufweist (tatsächliche Dicke, 179 Mikrometer, wenn unter Verwendung eines MT60M Heidenhain (Schaumburg, Illinois) Dicken-Messgerätes gemessen wird, das mit einer Heidenhain ND281B Digitalanzeige verbunden ist), und die NAFION® Membran 112 eine nominale Dicke von 2 mils oder 50 Mikrometer (tatsächliche Dicke, 46 Mikrometer) aufweist. Das erfindungsgemäße Polymer weist eine gemessene Dicke von 36 Mikrometer auf, wenn es trocken ist, wenn es unter Verwendung eines MT60M Heidenhain (Schaumburg, Illinois) Dicken-Messgerätes bestimmt wird, das mit einer Heidenhain ND281B Digitalanzeige verbunden ist.

[0086] Um MEAs aus dem erfindungsgemäßen festen Polymerelektrolyten und den vergleichenden Beispielen herzustellen, werden zuerst die Elektroden hergestellt. Dieselbe Anode und Kathode wird verwendet sowohl für den erfindungsgemäßen festen Polymerelektrolyten als auch für die vergleichenden Beispiele. Kommerzielle Standardelektroden, die mit einer NAFION® 1100 EW Ionomerlösung imprägniert sind, werden verwendet. Das Verfahren für die Elektrodenherstellung läuft wie folgt ab. Die Anode ist eine kommerzielle Gaselektrode (GDE), gekauft von E-Tek Inc. Die GDE enthält 4,0 mg/cm² trägerloses Pt RuOx (Pt:Ru = 1:1) und 10% PTFE in der Katalysatorschicht und sie wird auf ein nicht feuchtigkeitsbeständiges Gasdiffusionsmedium aus Kohlenstoffpapier (EFCG/TGPH-060) aufgetragen, gekauft von der E-Tek Inc. Die GDE enthält 4,0 mg/cm² sog. Pt black und 20% PTFE in der Katalysatorschicht und sie wird auf eine einzelne Seite aufweisendes ELAT Gasdiffusionsmedium aufgetragen.

[0087] Die Elektroden werden zu 5 cm² Quadraten (entsprechend der aktiven MEA Oberflächenausdehnung) ausgestanzt und werden einzeln imprägniert mit der Nafion Lösung (1100 EW) vor der MEA Herstellung. Die Niveaus der Anoden- und Kathodenionomerimprägnierung werden so ausgewählt, dass sie Werte von ca. 0,7 mg trockenes Ionomer/cm² bzw. 0,3 mg trockenes Ionomer/cm² für die Anode bzw. für die Kathode aufweisen, entsprechend einem Verhältnis des Metallkatalysators zu dem Ionomer in der Anode und Kathode von 5,7 und 13,3. Die Imprägnierungslösung wird hergestellt aus einer Nafion (1100 EW) Mutterlösung mit 22% Feststoffen (E. I. Du Pont de Nemours Corporation), welche in einem Verhältnis von 1:4 mit einer 50% C₂H₅OH-H₂O Lösung verdünnt wird. Die verdünnte Nafion Lösung wird dann gleichmäßig auf die Oberfläche der GDE gestrichen, getrocknet unter Verwendung einer Heizpistole und abgewogen. Dieses Verfahren wird so lange wiederholt, bis die gewünschte Zielionomerbeladung erreicht ist. Das Verfahren erfordert typischerweise 2 bis 3 Durchläufe, um die gewünschte Zielionomerbeladung zu erreichen.

[0088] Unter Verwendung der so hergestellten Elektroden wird eine MEA für den erfindungsgemäßen, festen Polymerelektrolyten und für die zwei vergleichenden Beispiele hergestellt durch ein Standardheißpressen der ionomer-imprägnierten GDEs auf die Elektrolytmembran. Die Pressbedingungen werden so angepasst, dass man eine gute Bindung an den festen Polymerelektrolyten erzielt. Die Elemente Elektrode/Membran/Elektrode werden zwischen zwei Stücken eines Kaptonstreifens angeordnet und in einer Handpresse (PHI, Model Q230H, mit heißen Platten) heiß gepresst. Für die vergleichenden Beispiele betragen die Pressbedingungen 12 Tonnen Last, 320°F (beide Platten erhitzt) und 3 Minuten Presszeit. Für das erfindungsgemäße Beispiel gilt: 12 Tonnen Last, 200°F (beide Platten erhitzt) und 3 Minuten Presszeit.

BEISPIEL 4A: BRENNSTOFFZELLENHERSTELLUNG UNTER VERWENDUNG DES ERFINDUNGSGEMÄßEN FESTEN POLYMERELEKTROLYTEN UND DER VERGLEICHENDEN FESTEN POLYMERELEKTROLYTEN.

[0089] Brennstoffzellen, welche die zwei MEAs mit den vergleichenden Beispielen als feste Polymerelektrolyte verwenden, und die eine MEA, welche den erfindungsgemäßen, festen Polymerelektrolyten verwendet, werden unter Einsatz der folgenden Verfahren zusammenmontiert. Die MEA des Beispiels 4 (5 cm² aktiv Oberflächenausdehnung) wird in eine standardmäßige Brennstoffzellen-Testaufspannvorrichtung geladen (5 cm² Einzelkanalserpentinfließfeld, 8 Bolzen, hergestellt von Fuel Cell Technologies, Albuquerque NM). Die Bolzen werden mit Krytox Schmierstoff (Du Pont) vor dem Zusammenbau geschmiert. Die MEA wird zusammenmontiert unter Verwendung einer aus einem kommerziellen 7 mils siliziumimprägnierten Glastuch (Tate Engineering, Aston, M1) bestehenden Dichtung für die Anode und einer 10 mils Dichtung für die Kathode. Alle Dichtungen weisen ein 5 cm² Fenster auf und bedecken die gesamte Graphitplatte der Brennstoffzellenaufspannvorrichtung und der Membrangrenze der MEA, typischerweise 3 Zoll × 3 Zoll. Der Zusammenbau wird durchgeführt ohne Ausrichtungsstifte, um ein Gaslecken zwischen den Platten zu vermeiden. Kein zusätzliches Gasdiffusionsmedium wird hinzu gegeben. Nach der Ausrichtung der Elemente und dem Zusammenbau wird die Aufspannvorrichtung dann mit einem Drehmomentengeber verschraubt bis auf eine Kompression von 45 lb-Zoll/Bolzen (pound pro Zoll und pro Bolzen), gefolgt von 5 lb-Zoll Zusätzen in einer Sternkonfiguration für die 8 Bolzen. Ein Drehmomentschlüssel (mit einem Drehmomentmaximum von 75 lb-Zoll) wird verwendet, um der Zelle die gewünschte Drehmomentbelastung zu erteilen. Schließlich wird die Zelle auch geprüft auf elektrische Kurzschlüsse zwischen dem Stromsammelr und den Kompressionsplatten, bevor an die Brennstoffzellenstation eine Last angelegt wird.

BEISPIEL 5: ELEKTRODE, DIE DAS ERFINDUNGSGEMÄßE IONOMER ENTHÄLT

[0090] Die Anode und Kathode des DMFC Prototypen werden unter Verwendung derselben, auf einer kommerziellen Basis beruhenden (von Ionomen freien) Elektroden hergestellt und es werden dieselben Ionomerimprägnierungsstrategien verwendet für das "Screening" der in dem Beispiel 4 beschriebenen, auf Nafion ba-

sierenden Gasdiffusionselektroden (GDEs).

[0091] Eine 3% Feststoffe enthaltende Dimethylsulfoxidlösung wird unter Verwendung der festen Polymerelektrolytmembran des Beispiels 3 hergestellt. Eine Ionomerlösung des Polymers wird durch ein Auflösen einer Membran in geeigneten Lösungsmitteln hergestellt. Man hat herausgefunden, dass Dimethylsulfoxid (DMSO) ein gutes Lösungsmittel für die Lösungsherstellung ist. Die Ionomermembran des Beispiels 3 wird zuerst mittels Ionenaustausch zu der Natriumform übergeführt durch eine Neutralisation mit einer 0,5 N Natriumhydroxidlösung. Der Membran wird es ermöglicht, bei Raumtemperatur während einer Zeitdauer von minimal 4 Stunden zu trocknen. 8,9 g Methylsulfoxid werden in einen Glaskolben gegossen. Das Lösungsmittel wird durch einen magnetischen Umrührer umgerührt und der Glaskolben wird unter trockenem Stickstoff gehalten. 0,3 g der Membran werden dann zu dem Glaskolben hinzu gegeben, um eine 3% Feststoffe enthaltende Lösung in DMSO herzustellen. Der Inhalt des Glaskolbens wird bis auf 90 Grad C erwärmt während einer Zeitdauer von etwa 30 Minuten für eine vollständige Auflösung der Membran. Die resultierende Ionomerlösung enthält 3% Feststoffe.

[0092] Diese Lösung wird dann verwendet, um die 5 cm² GDEs zu imprägnieren, was zu den Prototypanoden und -kathoden führt. Die resultierende Anoden-GDE besteht aus einer trägerlosen 4,0 mg/cm² PtRuOx Metallkatalysatorbeladung, die bis zu einem Niveau von ca. 0,7 mg/cm² mit einem trockenen Ionomer imprägniert ist. Die Prototypkathoden-GDE besteht aus einer trägerlosen 4,0 mg/cm² Pt black Metallkatalysatorbeladung, die bis zu einem Niveau von ca. 0,3 mg/cm² mit einem trockenen Ionomer imprägniert ist. Die imprägnierten Elektroden werden in einem Vakuumofen über Nacht bei 200 Grad C nachgetrocknet, um vollständig restliches Lösungsmittel zu beseitigen. Nach dem Trocknungsschritt werden alle Elektroden in 3 N HNO₃ durchtränkt, um mittels Ionenaustausch das Polymer zu der Säureform zu überführen. Schließlich wird die Elektrode in deionisiertem Wasser gespült, um irgendeinen Überschuss an Säure zu entfernen.

BEISPIEL 6: ELEKTRODE, DIE DAS ERFINDUNGSGEMÄßE IONOMER ENTHÄLT

[0093] Es wird ein Prototyp der gegenüber von Methanol toleranten/unempfindlichen Kathoden unter Verwendung derselben, auf einer kommerziellen Basis beruhenden (von Ionomeren freien) Elektroden (PTFE-gebundene, auf Pt black basierende GDEs) des Beispiels 4 hergestellt. Die 5 cm² Elektroden werden vollständig in eine Lösung eingetaucht, so wie in Beispiel 5 beschrieben (3% Feststoffe), und mäßig umgerührt, um eine vollständige Sättigung und Ein- bzw. Durchdringung des Polymers zu ermöglichen. Beim Entfernen wird der Überschuss an Ionomer mit einem Papierhandtuch abgewischt und die eingetauchten Elektroden werden in einem Vakuumofen über Nacht bei 200 Grad C nachgetrocknet, um das restliche Lösungsmittel vollständig zu eliminieren. Die getrocknete Elektrode wird in 3 N HNO₃ durchtränkt, um das Ionomer in die Säureform (H⁺) umzuwandeln, und dann wird sie in einem Überschuss an deionisiertem Wasser gespült, um die überschüssige Salpetersäure auszuwaschen. Die Prototyp-Kathoden-GDE besteht dann aus einer trägerlosen 4,0 mg/cm² Pt black Metallkatalysatorbeladung, gesättigt auf einem Niveau von ca. 0,5 mg/cm² des trockenen Ionomers.

BEISPIEL 7: FESTER VERBUNDPOLYMERELEKTROLYT

[0094] Eine Verbundmembran wird wie folgt hergestellt: eine 3% Feststoffe enthaltende Dimethylsulfoxidlösung wird unter Verwendung des festen Polymerelektrolyten des Beispiels 3 hergestellt, so wie in Beispiel 5 beschrieben. Diese Lösung wird zur Hälfte mit Ethanol verdünnt, um 1,5% Feststoffe in einer 50/50 Dimethylsulfoxid/Ethanol-Lösung herzustellen. Diese Lösung wird dann in einen 22-Mikrometer dicken Träger eines expandierten Polytetrafluoroethylens (ePTFE) imprägniert gemäß den Lehrunterweisungen von Bahar; et. al. in dem U.S. Patent No. RE37307. Das ePTFE wird in einem 4-Zoll Stickring eingespannt. Die Ionomerlösung wird auf beide Seiten des ePTFE Trägers gestrichen und dann mit einem Haartrockner getrocknet, um die Lösungsmittel zu entfernen. Die Schritte des Streichens und Trocknens werden 4-mal wiederholt. Das ePTFE und der Stickring werden dann in einen auf 190°C eingestellten Lösungsmittelofen für eine Zeitdauer von 10 Minuten hinein gebracht, um alle Lösungsmittelsuren vollständig zu entfernen. Die Probe wird dann aus dem Ofen entfernt, es wird ihr ermöglicht, sich bei Raumtemperatur abzukühlen und schließlich wird sie aus dem Stickring entnommen. Die Verbundmembran ePTFE/fester Polymerelektrolyt ist transparent, was auf eine im Wesentlichen vollständige Imprägnierung des Trägers durch den festen Polymerelektrolyten hinweist.

[0095] Die SEM(SEM = scanning electron microscopy)-Aufnahme (= rasterelektronenmikroskopische Aufnahme) der [Fig. 9](#) ist eine Querschnittsabbildung der resultierenden festen Verbundpolymerelektrolytmembran. Der feste Polymerelektrolyt, der hier als ein Ionomer wirkt, wird wesentlich durch die poröse Mikrostruktur von Fibrillen in dem ePTFE imprägniert, so wie es in der Verbundschicht **92** gezeigt ist.

BEISPIEL 8: sPPES POLYMERHERSTELLUNG

[0096] 1,2834 Gramm (2,8 Millimol) Dinatrium 3,3'-Sulfonylbis(4-fluorophenylsulfon), 1,0679 Gramm (4,2 Millimol) bis(4-Fluorophenyl)sulfon, 1,6677 Gramm (7 Millimol) 4-(4-Hydroxyphenyl)phthalazinon und 1,1609 Gramm (8,4 Millimol) Kaliumcarbonat, 30 Milliliter Toluol, 20 Milliliter Tetramethylensulfon werden zu einer dreihalsigen Flasche aufgegeben, die mit einer Stickstoffgasversorgung, mit einem kühlenden Kondensator und einem mechanischen Umrührer ausgerüstet ist. Unter dem Schutz eines Stickstoffmantels wird die Flasche während einer Zeitdauer von 10-Stunden der Polymerisation bis auf 200°C erwärmt. Während der Polymerisation wird Wasser erzeugt und durch ein azeotropes Sieden mit Toluol entfernt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsprodukt verdünnt mit Tetramethylensulfon, gefolgt von einer Koagulation in Wasser. Das Koagulat wird dreimal filtriert, dann in einem Vakuumofen bei 100°C getrocknet. Das erhaltene Produkt weist eine verminderte Viskosität von 1,74 dl/g auf und einen thermischen Gewichtsverlust von 10% bei 533°C.

BEISPIEL 9: sPPES POLYMERHERSTELLUNG

[0097] 0,9625 Gramm (2,1 Millimol) Dinatrium 3,3'-Sulfonylbis(4-fluorophenylsulfon), 1,2459 Gramm (4,9 Millimol) bis(4-Fluorophenyl)sulfon, 1,6677 Gramm (7 Millimol) 4-(4-Hydroxyphenyl)phthalazinon und 1,1609 Gramm (8,4 Millimol) Kaliumcarbonat, 30 Milliliter Toluol, 20 Milliliter Tetramethylensulfon werden zu einer dreihalsigen Flasche aufgegeben, die mit einer Stickstoffgasversorgung, mit einem kühlenden Kondensator und einem mechanischen Umrührer ausgerüstet ist. Unter dem Schutz eines Stickstoffmantels wird die Flasche während einer Zeitdauer von 10-Stunden der Polymerisation bis auf 200°C erwärmt. Während der Polymerisation wird Wasser erzeugt und durch ein azeotropes Sieden mit Toluol entfernt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsprodukt mit Tetramethylensulfon verdünnt, gefolgt von einer Koagulation in Wasser. Das Koagulat wird dreimal filtriert, dann in einem Vakuumofen bei 100°C getrocknet. Das erhaltene Produkt weist eine verminderte Viskosität von 1,45 dl/g auf und einen thermischen Gewichtsverlust von 10% bei 534°C.

CHARAKTERISIERUNG DER BEISPIELE UND DER VERGLEICHENDEN BEISPIELE

[0098] Um die Nützlichkeit des erfindungsgemäßen Polymers zu charakterisieren, wenn man es als einen festen Polymerelektrolyt verwendet, wird die zusammenmontierte Brennstoffzellenaufspannvorrichtung des Beispiels 4A mit einer Brennstoffzellentestanlage für Zellendiagnostiken verbunden. Die Brennstoffzellentestanlage besteht aus einer elektronischen Last, einer Gassteuerungseinheit, einem Aufbau für die Methanoleinspritzung und einer ergänzenden Hilfsausrüstung (Kondensator, Gasleitungswärmeüberwachung usw.) Die elektronische Last ist ein Scribner & Assoc. (VA) 10 A Modell 890B-100 und wird für die Polarisationsanalyse für die Brennstoffzellenarten H₂/Luft und Methanol/Luft verwendet. Der elektronische Lastkasten enthält auch Standardtemperatursteuerungsregler für die Zelle und die Reaktandenbefeuchter. Die Last ist über eine Schnittstelle mit der auf einem PC laufenden Scribner & Assoc. Brennstoffzellensoftware (Version 3.1a) für den Datenerwerb und für die Analyse verbunden.

[0099] Die Basisgaseinheit ist von Globetech (TX) hergestellt und nach vorgenommenen "in house" Modifikationen besteht sie aus 3 Liter Reaktandenbefeuchter-Flaschen für H₂ und Luft, beide mit einer unabhängigen Temperatursteuerung. Die Station weist auch Einrichtungen für die Steuerung des Massenflusses auf und Regulatoren für den Gegendruck für die gasförmigen Reaktanden. Die Gaszufuhren können auch feucht oder trocken über eine 3-Wege-Ventilverteilung zu der Zelle zugeführt werden. Die Zelle ist mit dieser Gaseinheit verbunden, wobei ihre Zufuhren wärmeüberwacht und temperaturgesteuert sind.

[0100] Die Methanoleinspritzung wird über eine zweite Verteilungsvorrichtung zu der Anodenzellenzufuhr durchgeführt. Die Vorrichtung besteht aus einem Methanollösungsreservoir (ein 3-köpfiger 1 Liter Pyrex Glas Kolben), in dem ein N₂ Mantel kontinuierlich durchgeperlt wird, einer 2-Spritzen Einspritz-Entnahmepumpe (Kd Scientific, Modell 210 C) mit einer Fließsteuerung und einem 100 cc Akkumulationsvolumen (um Fließschwankungen zu vermeiden), das in der Einspritzverteilungsvorrichtung rechts vor der Zelle untergebracht ist. Die Einspritzvorrichtung kann von der Zelle über eine Anordnung von Ein/Aus(on/off)-Ventilen isoliert werden, die das Umschalten von H₂ zu einer Methanollösung als den Anodenbrennstoff ermöglichen.

[0101] Wenn die Brennstoffzellenaufspannvorrichtung erst einmal an die Teststation angeschlossen ist, dann wird die Zellentemperatur auf 60 Grad C eingestellt, die Anoden- und Kathodenflaschen werden auf 70 Grad C bzw. 65 Grad C eingestellt. Der Gegendruck wird auf beiden Seiten bei 0 psig gehalten und die Wärmeüberwachungen auf den Gasleitungen werden auf 75 bzw. 70 Grad C für die Anode bzw. Kathode eingestellt. Der Wasserstoffbrennstoff wird dann mit einer Fließgeschwindigkeit von 100 ml/min zu der Anode geliefert und die Luft wird mit einer Fließgeschwindigkeit von 200 ml/min zu der Kathode geliefert.

[0102] Wenn die Zelltemperatur erst einmal den Einstellwert erreicht hat, dann wird es der Zelle ermöglicht, sich während einer Zeitdauer von minimal 6 Stunden zu konditionieren. Während dieser Aufbereitungszeit durchläuft das Zellenpotential potentiostatisch einen Zyklus zwischen 0,6 V, 0,3 V und 0,8 V in inkrementellen Potentialschritten von jeweils 0,2 V. Wie es im Allgemeinen nach dem Stand der Technik praktiziert wird, werden Spannungen hinsichtlich ihrer Bezugspotentialbasis versus die dynamische Wasserstoffelektrode gemessen, d. h. es wird fließendes Wasserstoffgas an der Anode mit nicht getrennter Referenzelektrode verwendet. Die Zelle wird auf jedem Schritt bzw. auf jeder (Potential-)Stufe während einer Zeitdauer von 5 bis 10 Minuten gehalten. Am Ende des Brennstoffzellenpotentialzyklus werden die minimalen Fließgeschwindigkeiten des Anodenreaktanden und Kathodenreaktanden auf 20 ml/min bzw. 40 ml/min abgesenkt, um dem Fluss zu ermöglichen, die Last zu verfolgen und zu überwachen (d. h. stöchiometrische Kontrolle). Die Zelle wird dann unter einer konstanten Stöchiometrie betrieben unter Verwendung von $1,2 \times$ Stöchiometrie auf der Anode und bei $2,5 \times$ Stöchiometrie auf der Kathode. Der stöchiometrische Fluss ist definiert als ein Gasfluss bei irgendeiner gegebenen Stromdichte derart, dass das Gas vollständig in der Brennstoffzellenreaktion verbraucht werden würde. Die Brennstoffzelle wird wieder mindestens zweimal einem Zyklus zwischen 0,6 V, 0,3 V und 0,8 V unterzogen, um einen stationären Zustand unter einem stöchiometrischen Steuerungsmodus zu erreichen. Schließlich wird eine Polarisationskurve erhalten, indem man den stationären Strom nach 5 bis 10 Minuten entsprechend den sequentiellen Spannungen aufzeichnet. Die Schrittfolge beträgt 0,1 V für die vergleichend Beispiele und 0,05 V für das erfindungsgemäße Beispiel. Die Polarisationskurve wird bei 0,6 V gestartet und die Potentialschritte werden zuerst in Richtung niedrigerer Spannungen vorgenommen; dann wird die Zelle zurückgeführt auf 0,6 V, um ein Gleichgewicht herzustellen, und die Potentialschritte werden in Richtung der Leerlaufspannung vorgenommen. Die Leerlaufspannung (OCV = Leerlaufspannung) ist definiert als die maximale Spannung, die man erhält aus der Verfolgung der OCV gegenüber der Zeit, nachdem die Last aus der Zelle entfernt worden ist. Zusätzlich wird bei jedem Potential der Zellenwiderstand durch Verwendung einer Standard-Stromunterbrechungstechnik gemessen, die durch die Scribner Version 3.1a (Firmware Version 1.43) Software erhältlich ist, die dazu verwendet wird, um das System zu steuern.

[0103] Wenn erst einmal die Polarisationskurve vollständig abgeschlossen ist, dann wird die Brennstoffzelle für die Nacht abgeschaltet und die Zelle, die Befeuchtungsflaschen und die Wärmeüberwachungstemperaturen werden bis auf Raumtemperatur abgesenkt. Die Brennstoffzelle wird am nächsten Tag erneut gestartet gemäß demselben oben beschriebenen Protokoll der Inbetriebnahme (start-up protocol). Das Zellenpotential wird wieder einem Zyklus zwischen 0,6 V, 0,3 V und 0,8 V unterworfen, um die Brennstoffzelle m konditionieren. Wenn die Leistungsfähigkeit der Zelle mit derjenigen des ersten Tages vergleichbar ist, dann wird eine zweite Polarisationskurve aufgezeichnet, um die Leistungsfähigkeit zu bestätigen. Wenn die Leistungsfähigkeit der Zelle am zweiten Tag besser ist als die des ersten Tages, dann wird die Zelle während einer Zeitdauer von minimal vier weiteren Stunden einem Zyklus unterworfen und eine Polarisationskurve wird an dem Ende dieser Konditionierungsperiode erhalten. Die am zweiten Tag erhaltenen Polarisationskurven werden für einen MEA Vergleich verwendet und sie werden in der [Fig. 7](#) wiedergegeben.

[0104] Die Brennstoffzelle wird dann von dem Wasserstoff/Luft Betriebsmodus zu dem Methanol/Luft Betriebsmodus (direkter Methanolbrennstoffzellen- oder DMFC-Betriebsmodus) umgeschaltet. Die Anodenseite der Brennstoffzelle wird zuerst mit Stickstoff umspült und dann wird eine 1M-Methanollösung mit 1 ml/min zu der Anodenseite gepumpt unter Verwendung einer Kd Scientific Einspritz-Entnahmepumpe. Die Kathode wird auf trockene Luft umgeschaltet und auf eine Fließgeschwindigkeit von 100 ml/min eingestellt. Die Brennstoffzelle wird einem Zyklus zwischen 0,3 V, 0,1 V und 0,6 V in 0,3 V Potentialschritten unterworfen, um die MEA zu konditionieren. Die Brennstoffzelle wird auf jedem Potentialschritt bzw. auf jeder Potentialstufe während einer Zeitdauer von 5 bis 10 Minuten gehalten. Nach dem Durchlaufen des Zyklus in dem DMFC-Betriebsmodus während einer Zeitdauer von minimal 3 Stunden wird eine DMFC Polarisationskurve in einer ähnlichen Art und Weise wie vorher aufgezeichnet. In diesem Falle beginnt die Polarisationskurve bei 0,3 V und das Potential wird zuerst auf 0 V in 0,05 V Schrittfolgen abgesenkt; dann nimmt man die Zelle zurück auf 0,3 V und das Potential wird auf die Leerlaufspannung in 0,05 V Schrittfolgen erhöht. Die OCV wird gemessen wie oben beschrieben.

[0105] Die Polarisationsergebnisse der Tests für Wasserstoff-Luft und Methanol-Luft sind in den [Fig. 6](#) bzw. [Fig. 7](#) gezeigt. In Wasserstoff-Luft ([Fig. 6](#)), oberhalb $\sim 0,75$ V, weist das erfindungsgemäße Polymer eine Brennstoffleistungsfähigkeit auf, die den vergleichenden Beispielen vergleichbar ist, während bei niedrigeren Spannungen seine Brennstoffleistungsfähigkeit zwischen den zwei vergleichenden Beispielen liegt, ein überraschenderweise gutes Ergebnis für ein nicht fluoriertes Polymer, insbesondere bei der gegebenen Dicke der Membran. In Methanol-Luft ([Fig. 7](#)) ist die Leistungsfähigkeit des erfindungsgemäßen, festen Polymerelektrolyten den beiden vergleichenden Beispielen bei allen Potentialen überlegen. Bei 0,3 V beträgt die Stromdichte der mit dem erfindungsgemäßen Polymer hergestellten MEA 80 mA/cm^2 , während die Stromdichte der auf NA-

FION 112 und NAFION 117 beruhenden MEAs 50 mA/cm² bzw. 61 mA/cm² beträgt: eine Verbesserung der Leistungsfähigkeit gegenüber den aus NAFION® 112 bzw. NAFION® 117 bestehenden MEAs um 60% bzw. 31%. Auch ist das gemessene Leerlaufpotential von 0,704 V für den erfindungsgemäßen festen Polymerelektrolyten des Beispiels 3 höher als bei den beiden vergleichenden Beispielen, bei dem vergleichenden Beispiel A beträgt es 0,683 V oder bei dem vergleichenden Beispiel B beträgt es 0,645, was die verbesserte Leistungsfähigkeit zeigt.

[0106] Die Ergebnisse einer elektrochemischen Methanolübergangsmessung (Tabelle 2) weisen darauf hin, dass der erfindungsgemäße, feste Polymerelektrolyt einen niedrigeren, elektrochemischen Methanolübergang aufweist als entweder das vergleichende Beispiel A oder das vergleichende Beispiel B. Dieses Ergebnis ist besonders überraschend in der Hinsicht, dass der erfindungsgemäße, feste Polymerelektrolyt etwa fünfmal dünner ist als das vergleichende Beispiel A und dazu noch einen niedrigeren Übergang aufweist.

TABELLE 2: MESSEN DES ELEKTROCHEMISCHEN METHANOLÜBERGANGES

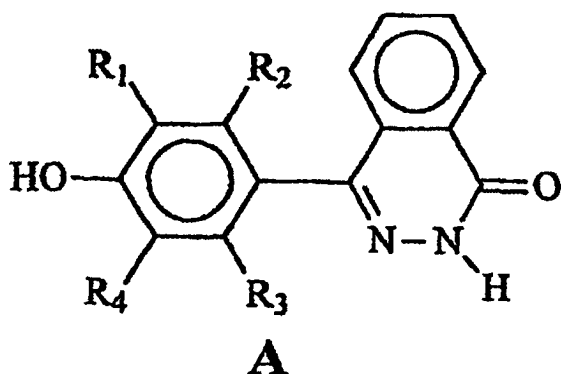
	Vergleichendes Bsp. A: N117	Vergleichendes Bsp. B: N112	Beispiel 4A
Scan 1	0,138	0,322	0,129
Scan 2	0,136	0,315	0,127
Scan 3	0,120	0,289	0,116
Durchschnitt	0,131	0,309	0,124
Stddev	0,009	0,017	0,007

*Die Ergebnisse sind wiedergegeben in den Einheiten von Mikromol/cm²-sec

[0107] Die hier vorgestellten Beispiele und spezifischen Ausführungen dienen dazu, die Erfindung zu illustrieren, aber nicht, um sie in irgendeiner Weise zu begrenzen. Eher wird der Umfang der vorliegenden Erfindung durch die folgenden Ansprüche umfasst.

Patentansprüche

1. Ionomer, welches das Reaktionsprodukt eines Monomers A mit einem zum Ionomer beitragenden Monomer umfasst, wobei das Monomer A durch die nachfolgende Formel dargestellt ist:

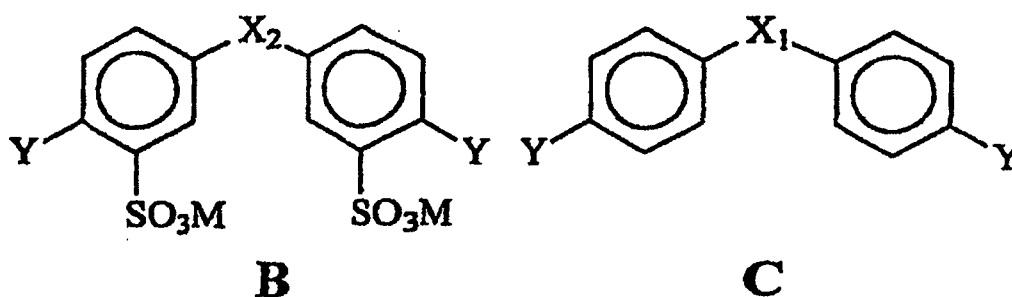


in welcher R₁-R₄ unabhängig voneinander H, ein lineares oder verzweigtes Alkyl, eine aromatische Verbindung oder ein Halogen darstellen.

2. Ionomer, definiert gemäß Anspruch 1, bei welchem das zum Ionomer beitragende Monomer eine Sulfonsäure umfasst.

3. Ionomer, definiert gemäß Anspruch 1, bei welchem das zum Ionomer beitragende Monomer eine Carboxylgruppe umfasst.

4. Ionomer, definiert gemäß Anspruch 1, bei welchem das zum Ionomer beitragende Monomer ausgewählt wird aus den Monomeren B und C, welche durch die nachfolgende Formel dargestellt sind:



in welcher die Mole der Monomere B plus C gleich sind mit den Molen von A, wobei X_1 und X_2 unabhängig voneinander ein Carbonyl- oder ein Sulfonradikal oder aromatische Verbindungen darstellen, welche durch eine Keton- oder Sulfonverbindung miteinander verbunden sind; Y unabhängig eine Halogengruppe darstellt und M aus einem Alkalimetall besteht.

5. Ionomer, definiert gemäß Anspruch 4, bei welchem das Monomer A 4-(4-Hydroxyphenyl)phthalazinon umfasst.

6. Ionomer, definiert gemäß Anspruch 4, bei welchem das Monomer B Dinatrium-3,3'-sulfonyl(4,4'-difluorbenzophenon) umfasst.

7. Ionomer, definiert gemäß Anspruch 4, bei welchem das Monomer C 4,4'-Difluorbenzophenon umfasst.

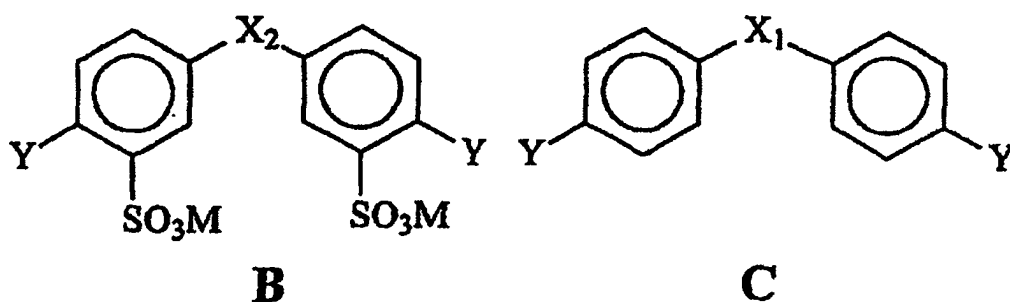
8. Ionomer, definiert gemäß Anspruch 4, bei welchem das Monomer A 4-(4-Hydroxyphenyl)phthalazinon, das Monomer B Dinatrium-3,3'-sulfonyl(4,4'-difluorbenzophenon) und das Monomer C 4,4'-Difluorbenzophenon umfasst.

9. Ionomer, definiert gemäß Anspruch 4, bei welchem das Monomer B Dinatrium-3,3'-sulfonylbis(4-fluorphenylsulfon) umfasst.

10. Ionomer, definiert gemäß Anspruch 4, bei welchem das Monomer C Bis(4-fluorphenyl)sulfon umfasst.

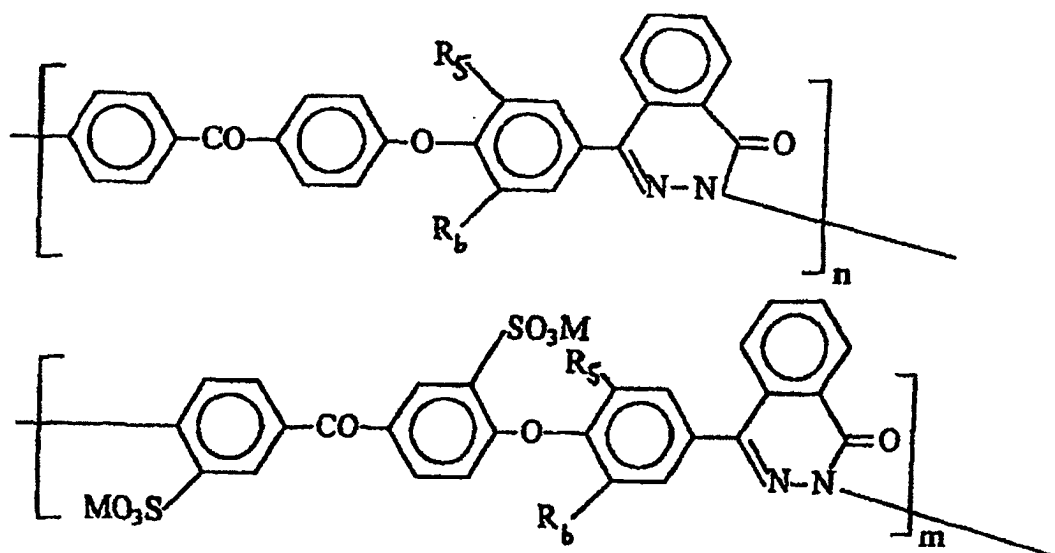
11. Ionomer, definiert gemäß Anspruch 4, bei welchem das Monomer A 4-(4-Hydroxyphenyl)phthalazinon, das Monomer B Dinatrium-3,3'-sulfonylbis(4-fluorphenylsulfon) und das Monomer C Bis(4-fluorphenyl)sulfon umfasst.

12. Ionomer, definiert gemäß Anspruch 1, bei welchem das zum Ionomer beitragende Monomer ausgewählt wird aus den Monomeren B und C, welche durch die nachfolgende Formel dargestellt sind:



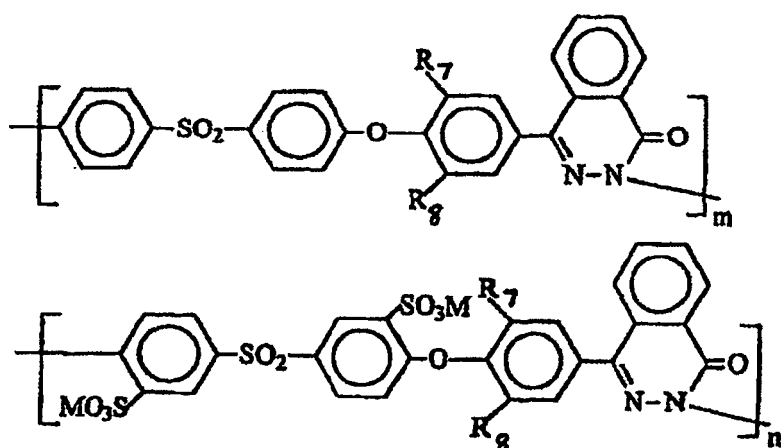
in welcher die Monomere A, B und C zur Reaktion gebracht werden in einem azeotropen Lösungsmittel, das mit einem inerten aprotischen polaren Lösungsmittel vermischt ist, welches mindestens 2 Mole einer Alkalimetallbase für ein jedes Mol des Monomers A enthält, wobei die Mole von B und C gleich sind mit den Molen von A, wobei die Reaktion bis zu ihrer Vollendung durch die azeotrope Entfernung von Wasser bei einer Temperatur über dem azeotropen Siedepunkt des azeotropen Lösungsmittels in Gegenwart von Wasser weiter getrieben wird, wobei X_1 und X_2 unabhängig voneinander ein Carbonyl- oder Sulfonradikal oder aromatische Verbindungen darstellen, die durch eine Keton- oder Sulfonverbindung miteinander verbunden sind; und Y eine Halogengruppe darstellt.

13. Ionomer, definiert gemäß Anspruch 1, bei welchem das Ionomer aus einem oder am mehreren sulfonierten Poly(phthalazinonetherketonen) besteht, welche Wiederholungseinheiten von den unten gezeigten Polymeren umfassen:



in welcher R_5 und R_6 ausgewählt werden aus einem Wasserstoffatom, einer Alkylgruppe oder einer aromatischen Gruppe und M aus einem metallischen, basischen Ion besteht.

14. Ionomer, definiert gemäß Anspruch 1, bei welchem das Ionomer aus einem sulfonierten Poly(phthalazinonethersulfon) besteht, welches Wiederholungseinheiten von den unten gezeigten Polymeren umfasst:



in welcher R_7 und R_8 ausgewählt werden aus einem Wasserstoffatom, aus einer aus C1-C4 bestehenden linearen oder verzweigten Alkylgruppe oder aus einer aromatischen Gruppe, M aus einem Natrium- oder Kaliumion besteht, $m + n > \text{oder} = 20$ ist.

15. Verfahren zum Herstellen eines sulfonierten Poly(phthalazinonetherketons), so wie in Anspruch 13 definiert, welches die nachfolgenden Schritte aufweist:

- ein Copolymerisieren von 4,4'-Dihalo-(oder Dinitro)-3,3'-disulfonatsalz des Benzophenons, von Dihalo-(oder Dinitro)benzophenon, und von einem Monomer, das Phthalazinon und eine Phenolgruppe enthält, in polaren Lösungsmitteln oder in einem hauptsächlich polare Lösungsmittel enthaltenden Reaktionsmedium in Gegenwart eines eine metallische Base (oder deren Salz) enthaltenden Katalysators, um ein Produkt zu erzielen.
- ein Dehydrieren des besagten Produktes bei hoher Temperatur unter Verwendung von azeotropen Dehydrationsmitteln;
- ein Verdünnen des Produktes mit Lösungsmitteln;
- ein Koagulieren des Produktes unter Verwendung von Koagulationsmitteln;
- ein Abtrennen des Produktes;
- ein Trocknen des Produktes; und
- ein Durchführen der Schritte (c) bis (f) zwei zusätzliche Male, um das sulfonierte Poly(phthalazinonetherketon) zu erzielen.

16. Herstellungsverfahren gemäß Anspruch 15, bei welchem die Reaktionstemperatur 150–220°C beträgt und die Reaktionszeit 4–32 Stunden dauert.

17. Herstellungsverfahren gemäß Anspruch 15, bei welchem die polaren Lösungsmittel bestehen aus Dimethylsulfoxid, Tetramethylensulfon, Phenylsulfon, 1-Methyl-2-pyrrolidinon, N,N-Dimethylformamid.

18. Herstellungsverfahren gemäß Anspruch 15, bei welchem die azeotropen Dehydratationsmittel ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Toluol, Xylol und Chloroform.

19. Herstellungsverfahren gemäß Anspruch 15, bei welchem die Koagulationsmittel zusammengesetzt sind aus Wasser und aus einem Vertreter aus der Gruppe von Methanol und Ethanol.

20. Verfahren zum Herstellen eines sulfonierten Poly(phthalazinonetherketons), so wie in Anspruch 14 definiert, welches die nachfolgenden Schritte aufweist:

(a) ein Copolymerisieren von 4,4'-Dihalo-(oder Dinitro)-3,3-disulfonatsalz von Phenylsulfon, von Dihalo-(oder Dinitro)phenylsulfon und von einem Monomer, das Phthalazinon und eine Phenolgruppe enthält, in polaren Lösungsmitteln oder in einem hauptsächlich polare Lösungsmittel enthaltenden Reaktionsmedium in Gegenwart eines metallischen Base (oder deren Salz) umfassenden Katalysators, um ein Produkt zu erzielen.

(b) ein Dehydrieren des besagten Produktes bei hoher Temperatur unter Verwendung azeotroper Dehydratationsmittel;

(c) ein Verdünnen des Produktes mit Lösungsmitteln;

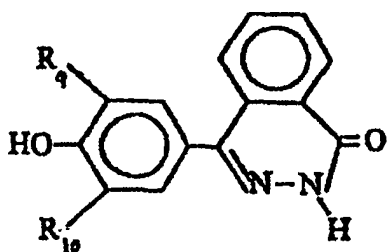
(d) ein Koagulieren des Produktes unter Verwendung von Koagulationsmitteln;

(e) ein Trennen des Produktes von den Zusatzstoffen;

(f) ein Trocknen des Produktes; und

(g) ein Durchführen der Schritte (c) bis (f) zwei zusätzliche Male, um das sulfonierete Poly(phthalazinonethersulfon) zu erzielen.

21. Herstellungsverfahren gemäß Anspruch 20, bei welchem das Monomer, das Phthalazinon und eine Phenolgruppe enthält, die nachfolgende molekulare Struktur aufweist:



in welcher R_9 und R_{10} ausgewählt werden aus einem Wasserstoffatom, aus einer aus C1-C4 bestehenden linearen oder verzweigten Alkylgruppe oder aus einer aromatischen Gruppe.

22. Herstellungsverfahren gemäß Anspruch 20, bei welchem die Reaktionstemperatur 140–220°C beträgt und die Reaktionszeit 1–36 Stunden dauert.

23. Herstellungsverfahren gemäß Anspruch 20, bei welchem die polaren Lösungsmittel bestehen aus Dimethylsulfoxid, Tetramethylensulfon, Phenylsulfon, 1-Methyl-2-pyrrolidinon, N,N-Dimethylformamid.

24. Herstellungsverfahren gemäß Anspruch 20, bei welchem die azeotropen Dehydratationsmittel aus Toluol, Xylol oder Chloroform bestehen.

25. Herstellungsverfahren gemäß Anspruch 20, bei welchem die Koagulationsmittel aus Wasser und Methanol (oder Ethanol) bestehen.

26. Verfahren zur Erzeugung von Elektrizität, welches die nachfolgenden Schritte aufweist:

(a) ein Bereitstellen einer Anode;

(b) ein Bereitstellen einer Kathode;

(c) ein Bereitstellen einer Polymerelektrolytmembran zwischen der Anode und der Kathode und in Verbindung mit der Anode und der Kathode, wobei die Polymerelektrolytmembran das Ionomer gemäß Anspruch 1 in saurer Form aufweist;

(d) ein Zufließen eines Brennstoffes zu der Kathode, wo der Brennstoff zerlegt wird, um ein Proton und ein Elektron freizusetzen;

(e) ein Transportieren des Protons quer durch die Polymerelektrolytmembran hin zu der Anode; und

(f) ein Einfangen des Elektrons an einem Kollektor, um Elektrizität zu erzeugen.

27. Verfahren gemäß Anspruch 26, bei welchem die Polymerelektrolytmembran einen polymeren Träger umfasst, der miteinander verbundene Durchgänge und Wegstrecken aufweist, die wesentlich durch das Polymer verschlossen werden.

28. Verfahren gemäß Anspruch 26, bei welchem der Polymerträger aus expandiertem Polytetrafluorethylen besteht.

29. Verfahren gemäß Anspruch 26, bei welchem der Brennstoff aus Methanol besteht.

30. Verfahren gemäß Anspruch 26, bei welchem der Brennstoff aus Wasserstoff besteht.

31. Verfahren gemäß Anspruch 27, bei welchem der Brennstoff aus Methanol besteht.

32. Verfahren gemäß Anspruch 27, bei welchem der Brennstoff aus Wasserstoff besteht.

33. Verfahren gemäß Anspruch 28, bei welchem der Brennstoff aus Methanol besteht.

34. Verfahren gemäß Anspruch 28, bei welchem der Brennstoff aus Wasserstoff besteht.

35. Polymerelektrolytmembran, die das Ionomer gemäß Anspruch 1 in saurer Form enthält.

36. Polymerelektrolytmembran gemäß Anspruch 35, die ferner einen polymeren Träger umfasst, der miteinander verbundene Durchgänge und Wegstrecken aufweist, die wesentlich durch das Ionomer verschlossen werden.

37. Polymerelektrolytmembran gemäß Anspruch 36, bei welcher der polymere Träger aus expandiertem Polytetrafluorethylen besteht.

38. Membran-Elektroden-Einheit, die umfasst:

(a) eine Anode;

(b) eine Kathode; und

(c) eine Polymerelektrolytmembran zwischen der Anode und der Kathode und in Verbindung mit der Anode und der Kathode, wobei die Polymerelektrolytmembran das Ionomer gemäß Anspruch 1 in saurer Form aufweist.

39. Membran-Elektroden-Einheit gemäß Anspruch 38, in welcher eine Polymerelektrolytmembran einen polymeren Träger umfasst, der miteinander verbundene Durchgänge und Wegstrecken aufweist, die wesentlich durch das Ionomer verschlossen werden.

40. Membran-Elektroden-Einheit gemäß Anspruch 38, welche ferner umfasst:

(d) dass dabei die Polymerelektrolytmembran einen relativen Selektivitätsfaktor, von mehr als 1,0 aufweist.

41. Membran-Elektroden-Einheit gemäß Anspruch 40, in welcher der relative Selektivitätsfaktor etwa 1,3 beträgt.

42. Membran-Elektroden-Einheit, welche umfasst:

(a) eine Anode;

(b) eine Kathode; und

(c) eine Polymerelektrolytmembran zwischen der Anode und der Kathode und in Verbindung mit der Anode und der Kathode, wobei die Polymerelektrolytmembran das Ionomer gemäß Anspruch 8 in saurer Form enthält.

43. Membran-Elektroden-Einheit, welche umfasst:

(a) eine Anode;

(b) eine Kathode; und

eine Polymerelektrolytmembran zwischen der Anode und der Kathode und in Verbindung mit der Anode und der Kathode; wobei mindestens eine der Anode und der Kathode das Ionomer gemäß Anspruch 1 umfasst.

44. Brennstoffzelle, welche die Anordnung der Membranelektrode gemäß Anspruch 38 umfasst, die sandwichartig zwischen einem ersten Gasdiffusionsmedium und einem zweiten Gasdiffusionsmedium angeordnet

ist, wobei die Membran-Elektroden-Einheit sich in elektronischer Verbindung mit einem Stromsammler befindet.

45. Brennstoffzelle gemäß Anspruch 44, in welcher die Polymerelektrolytmembran einen polymeren Träger umfasst, der miteinander verbundene Durchgänge und Wegstrecken aufweist, die wesentlich durch das Ionomer verschlossen werden.

46. Brennstoffzelle gemäß Anspruch 45, in welcher der polymere Träger aus expandiertem Polytetrafluorethylen besteht.

47. Brennstoffzelle gemäß Anspruch 44, in welcher die Brennstoffzelle aus einer Direkt methanolbrennstoffzelle besteht.

48. Brennstoffzelle gemäß Anspruch 44, in welcher die Brennstoffzelle Wasserstoff als einen Brennstoff verwendet.

49. Brennstoffzelle gemäß Anspruch 45, in welcher die Brennstoffzelle aus einer Direktmethanolbrennstoffzelle besteht.

50. Brennstoffzelle gemäß Anspruch 45, in welcher die Brennstoffzelle Wasserstoff als einen Brennstoff verwendet.

51. Brennstoffzelle gemäß Anspruch 46, in welcher die Brennstoffzelle aus einer Direktmethanolbrennstoffzelle besteht.

52. Brennstoffzelle gemäß Anspruch 46, in welcher die Brennstoffzelle Wasserstoff als einen Brennstoff verwendet.

53. Brennstoffzelle gemäß Anspruch 44 mit einem Leerlaufpotential von 0,704 V.

54. Brennstoffzelle gemäß Anspruch 44, welche ein durchschnittliches Methanolübergangsmaß von etwa 0,124 aufweist.

Es folgen 9 Blatt Zeichnungen



Fig. 1

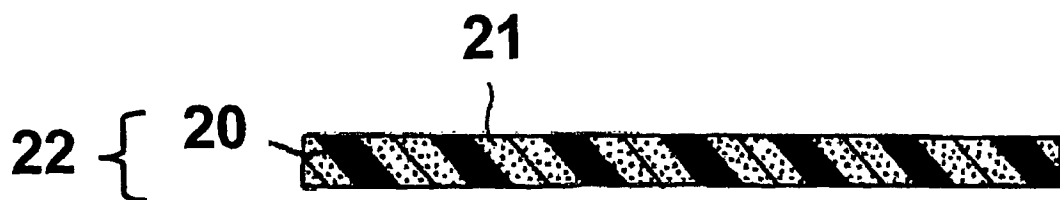


Fig. 2

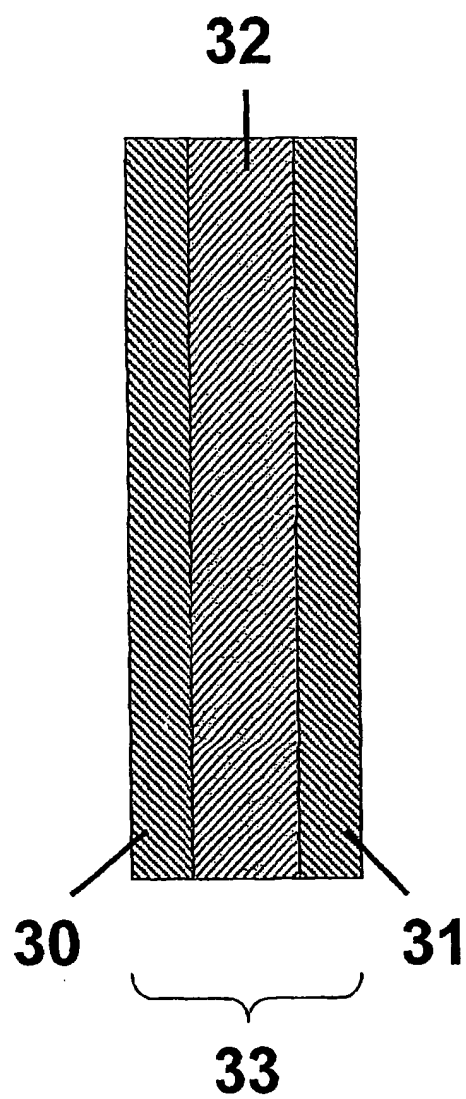


Fig. 3

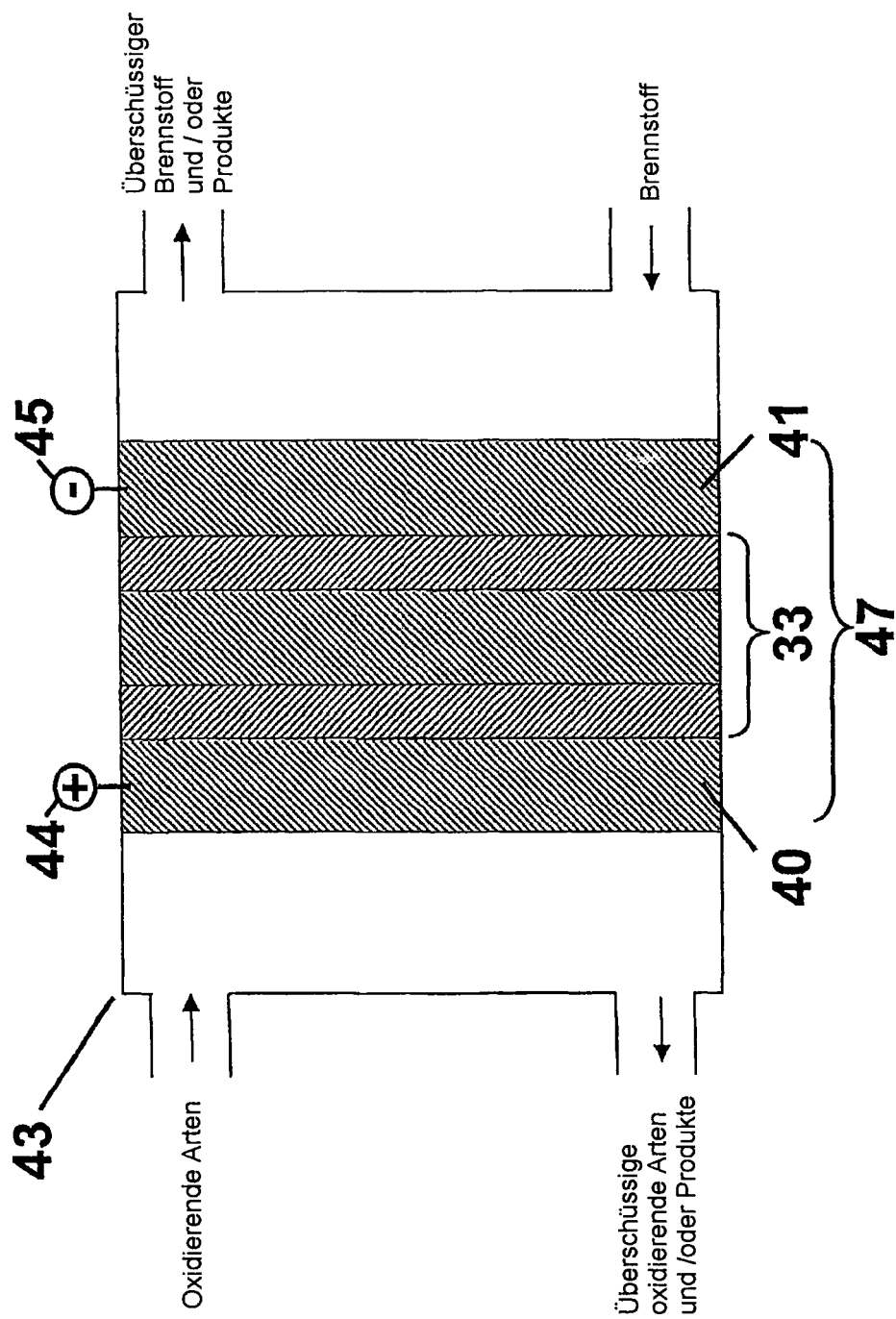


Fig. 4

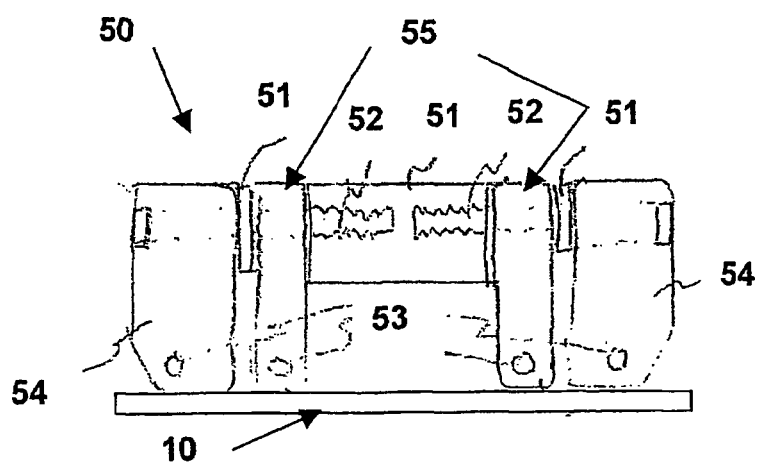


Fig. 5

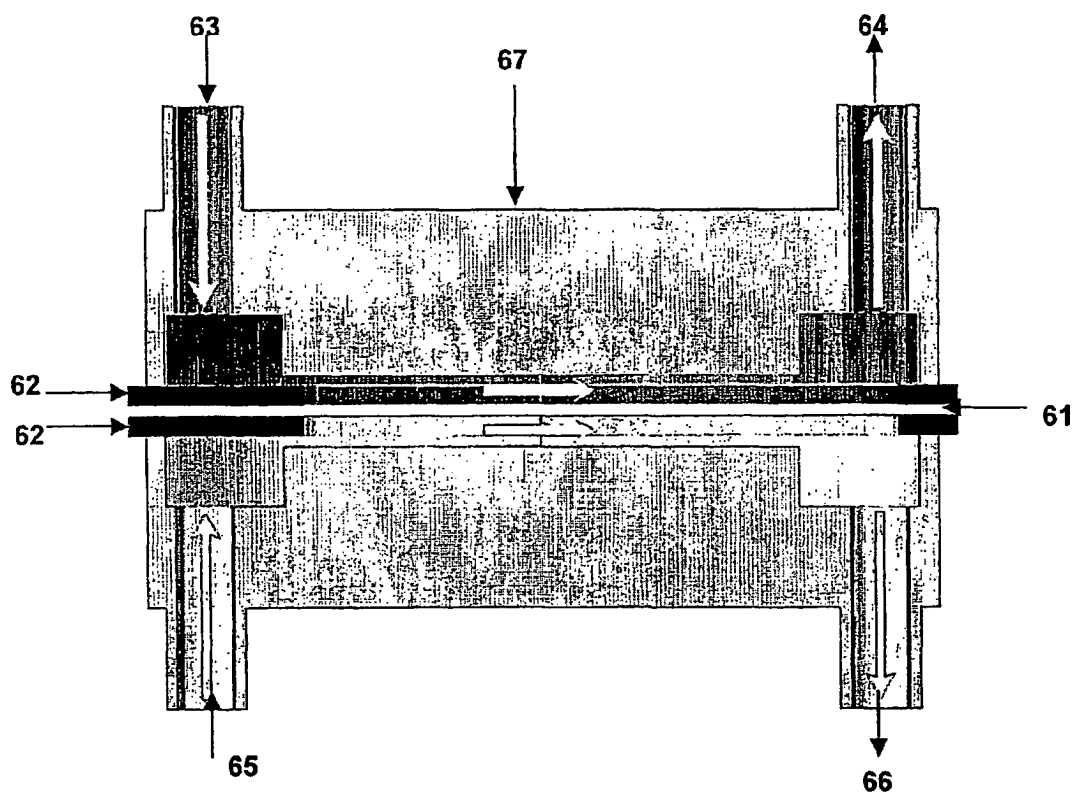


Fig 6

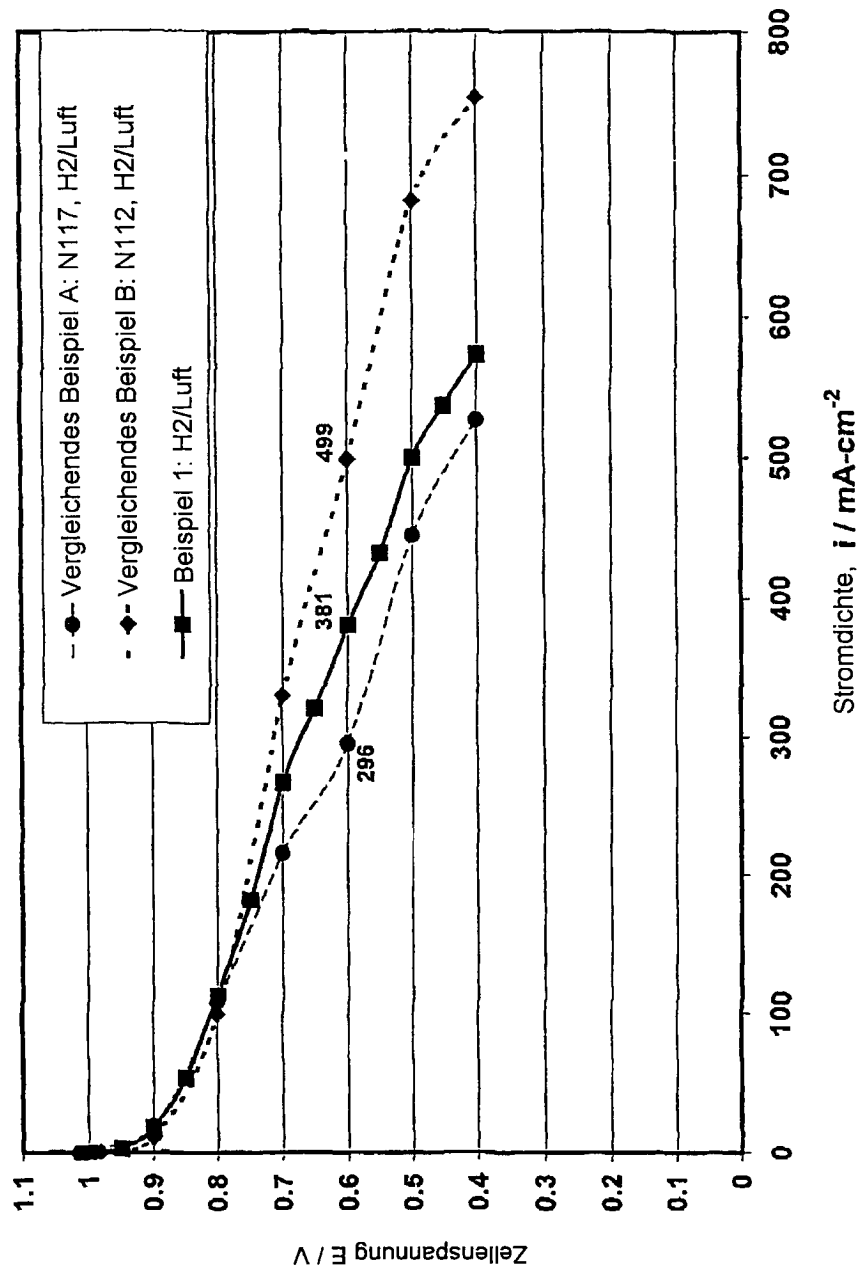


Fig 7

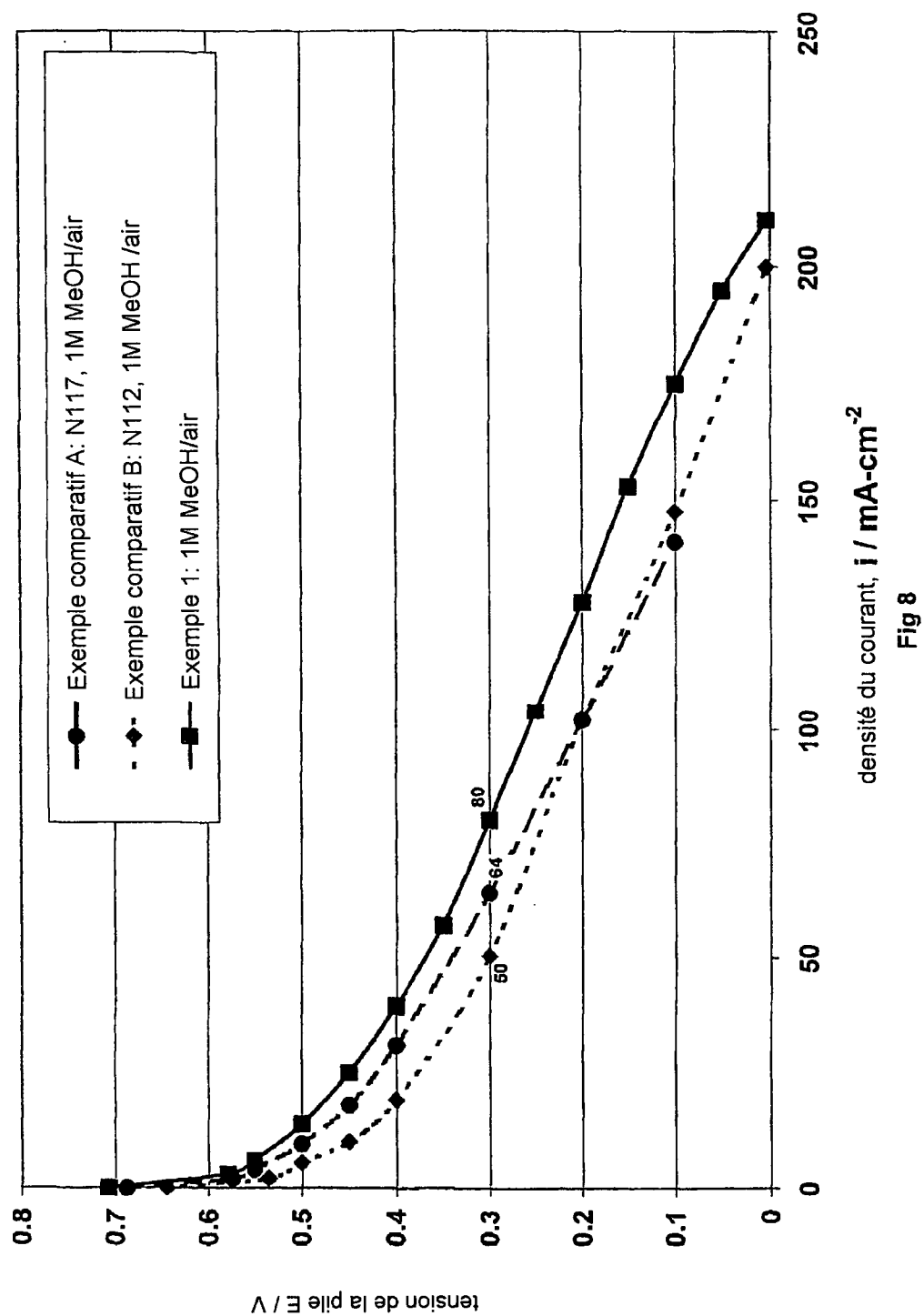


Fig 8

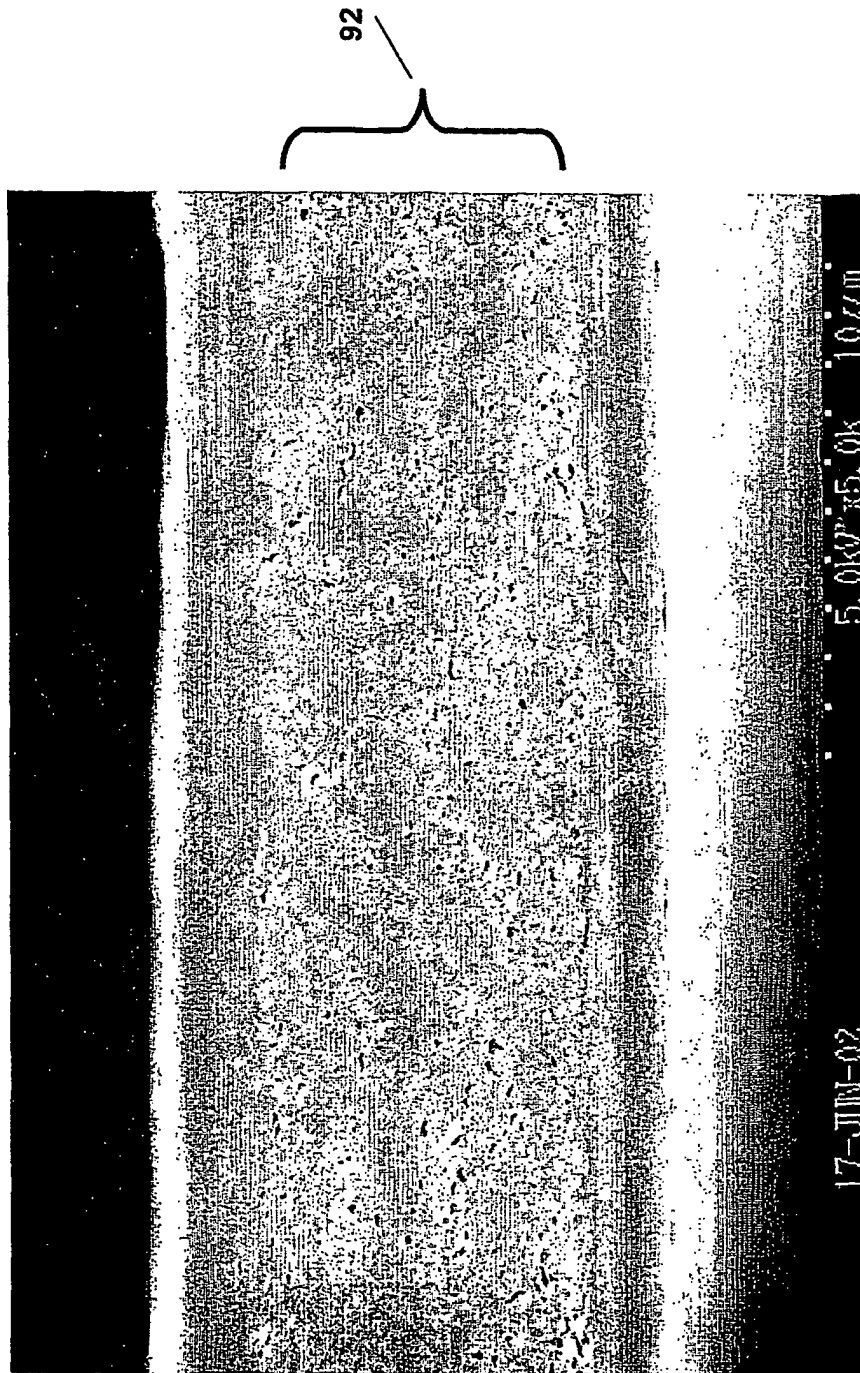


Fig 9.

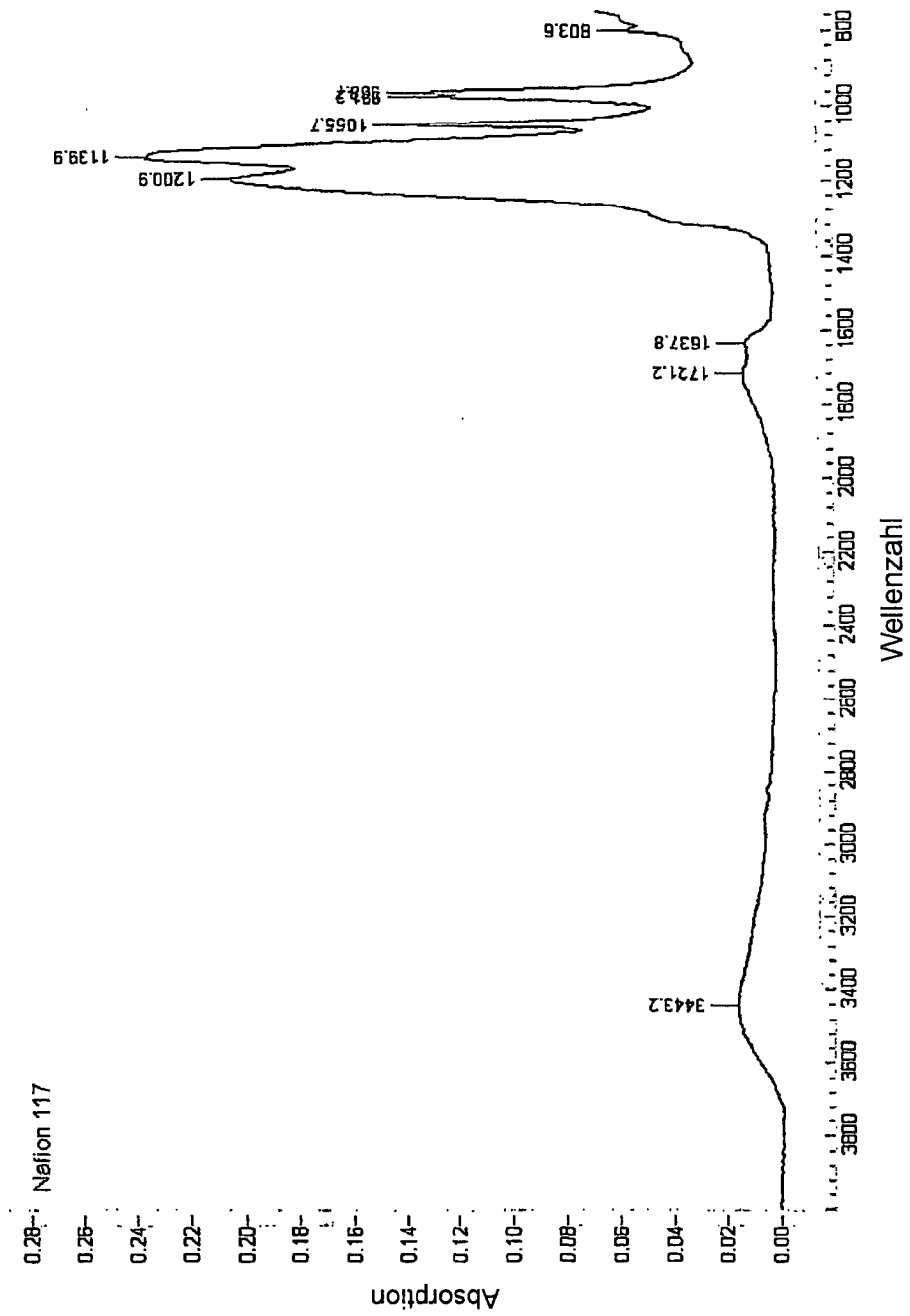


Fig. 10