

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
15. Oktober 2009 (15.10.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2009/124737 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
*H01M 8/04* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/002585

(22) Internationales Anmeldedatum:  
8. April 2009 (08.04.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
08007168.1 11. April 2008 (11.04.2008) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHMIDT, Thomas**  
[DE/DE]; Gaydoulstrasse 6, 65456 Mörfelden-Walldorf  
(DE).

(74) Anwälte: **DÖRR, Klaus** et al.; John-F.- Kennedy Strasse  
4, 65189 Wiesbaden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,

BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,  
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,  
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE,  
SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,  
UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,  
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI,  
SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Erklärungen gemäß Regel 4.17:**

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)

(54) Title: METHOD FOR OPERATING A FUEL CELL

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM BETRIEB EINER BRENNSTOFFZELLE

(57) Abstract: The invention relates to a method for operating a fuel cell, particularly for switching off a fuel cell. In order to switch off the fuel cell, the supply of the gas mixture comprising oxygen and nitrogen is interrupted, wherein the oxygen present at the cathode reacts with the protons present by means of conversion, and the residual oxygen content at the cathode side of the fuel cell is lowered in this manner. Due to the method according to the invention, the fuel cell may be better stored, wherein a defined low chemical potential is applied at both electrodes.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zum Betrieb einer Brennstoffzelle, insbesondere zum Abschalten einer Brennstoffzelle. Zum Abschalten der Brennstoffzelle wird die Zufuhr des Gasgemisches, welches Sauerstoff und Stickstoff enthält, unterbrochen wird, wobei der an der Kathode vorliegende Sauerstoff durch Umsetzung mit den vorhandenen Protonen abreagiert und der Restsauerstoff gehalt an der Kathodenseite der Brennstoffzelle so abgesenkt wird. Durch das erfindungsgemäße Verfahren kann eine Brennstoffzelle besser gelagert werden, wobei an den beiden Elektroden ein definiert niedriges chemisches Potential anliegt.



WO 2009/124737 A1

## Beschreibung

### Verfahren zum Betrieb einer Brennstoffzelle

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Betrieb einer Brennstoffzelle, insbesondere zum Abschalten einer Brennstoffzelle. Durch das erfindungsgemäße Verfahren kann eine Brennstoffzelle besser gelagert werden, wobei an den beiden Elektroden ein definiert niedriges chemisches Potential anliegt.

In Polymer-Elektrolyt-Membran(PEM)-Brennstoffzellen werden heute als protonenleitende Membranen fast ausschließlich sulfonsäuremodifizierte Polymere eingesetzt. Dabei finden überwiegend perfluorierte Polymere Anwendung. Prominentes Beispiel hierfür ist Nafion<sup>TM</sup> von DuPont de Nemours, Willmington USA. Für die Protonenleitung ist ein relativ hoher Wassergehalt in der Membran erforderlich, der typischerweise bei 4 – 20 Molekülen Wasser pro Sulfonsäuregruppe liegt. Der notwendige Wassergehalt, aber auch die Stabilität des Polymers in Verbindung mit saurem Wasser und den Reaktionsgasen Wasserstoff und Sauerstoff, limitiert die Betriebstemperatur der PEM-Brennstoffzellenstacks auf 80 – 100 °C. Höhere Betriebstemperaturen können ohne einen Verlust an Leistung der Brennstoffzelle nicht realisiert werden. Bei Temperaturen, die für ein gegebenes Druckniveau, oberhalb des Taupunktes von Wasser liegen, trocknet die Membran komplett aus, und die Brennstoffzelle liefert keine elektrische Energie mehr, da der Widerstand der Membran auf so hohe Werte steigt, daß kein nennenswerter Stromfluß mehr erfolgt.

Eine Membran-Elektroden-Einheit, die auf der zuvor dargelegten Technologie beruht, wird beispielsweise in US 5,464,700 beschrieben.

Aus systemtechnischen Gründen sind aber höhere Betriebstemperaturen als 100 °C in der Brennstoffzelle wünschenswert. Die Aktivität der in der Membran-Elektroden-Einheit (MEE) enthaltenen Katalysatoren auf Edelmetallbasis ist bei hohen Betriebstemperaturen wesentlich besser.

Insbesondere bei der Verwendung von sogenannten Reformaten aus Kohlenwasserstoffen sind im Reformergas deutliche Mengen an Kohlenmonoxid enthalten, die üblicherweise durch eine aufwendige Gasaufbereitung bzw. Gasreinigung entfernt werden müssen. Bei hohen Betriebstemperaturen steigt die Toleranz der Katalysatoren gegenüber den CO-Verunreinigungen.

Des Weiteren entsteht Wärme beim Betrieb von Brennstoffzellen. Eine Kühlung dieser Systeme auf unter 80°C kann jedoch sehr aufwendig sein. Je nach Leistungsabgabe können die Kühlvorrichtungen wesentlich einfacher gestaltet werden. Das bedeutet, dass die in Brennstoffzellensystemen, die bei Temperaturen über 100°C betrieben werden, die Abwärme deutlich besser nutzbar gemacht und somit die Brennstoffzellensystem-Effizienz gesteigert werden kann.

Um diese Temperaturen zu erreichen, werden im Allgemeinen Membranen mit neuen Leitfähigkeitsmechanismen verwendet. Ein Ansatz hierfür ist der Einsatz von Membranen, die ohne den Einsatz von Wasser eine ionische Leitfähigkeit zeigen. Die erste erfolgversprechende Entwicklung in diese Richtung ist in der Schrift WO96/13872 dargelegt.

Weitere Hochtemperatur-Brennstoffzellen werden in JP-A-2001-196082 und DE 10235360 offenbart, wobei insbesondere die Dichtungssysteme der Elektroden-Membran-Einheit untersucht werden.

Die zuvor genannten Membran-Elektroden-Einheiten werden im Allgemeinen mit planaren Bipolarplatten verbunden, in die Kanäle für einen Gasstrom eingefräst sind. Da die Membran- Elektroden-Einheiten teilweise eine größere Dicke aufweisen als die zuvor beschriebenen Dichtungen, wird zwischen der Dichtung der Membran-Elektroden-Einheiten und den Bipolarplatten eine Dichtung eingelegt, die üblicherweise aus PTFE hergestellt wird.

Es wurde nun festgestellt, dass Brennstoffzellen, die nicht kontinuierlich im Betrieb sind oder häufig ein- und abgeschaltet wurden, eine verringerte Lebensdauer bzw. Performance aufweisen. Der beobachtete Performance-Verlust ist nur zum Teil reversibel, d.h. wird im nachfolgenden Betrieb nur teilweise reversibel kompensiert, so dass sich die Lebensdauer weiter verringert.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es u.a. diese Performance-Verluste zu vermeiden und die Verringerung der Lebensdauer zu vermeiden.

Gelöst wird diese und auch weitere nicht explizit genannte Aufgabe(n) durch das Verfahren gemäß Anspruch 1.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zum Betrieb einer Brennstoffzelle enthaltend

(i) eine protonenleitende Polymerelektrolytmembran oder Polymerelektrolytmatrix,

- (ii) mindestens eine Katalysatorschicht, die sich auf beiden Seiten der protonenleitende Polymerelektrolytmembran oder Polymerelektrolytmatrix befindet,
- (iii) mindestens eine elektrisch leitfähige Gasdiffusionsschicht, die sich auf den beiden abgewandten Seiten der Katalysatorschicht befindet,
- (iv) mindesten eine Bipolarplatte, die sich auf den beiden abgewandten Seiten der Gasdiffusionsschicht befindet,

umfassend die folgenden Schritte:

- a) Zuführen eines Wasserstoffhaltigen Gases mittels der in der Bipolarplatte vorhandenen Gaskanäle durch die Gasdiffusionsschicht zur Katalysatorschicht auf der Anodenseite,
- b) Zuführen eines Gasgemisches enthaltend Sauerstoff und Stickstoff mittels der in der Bipolarplatte vorhandenen Gaskanäle durch die Gasdiffusionsschicht zur Katalysatorschicht auf der Kathodenseite,
- c) Erzeugen von Protonen an der Katalysatorschicht auf der Anodenseite,
- d) Diffusion der erzeugten Protonen durch die protonenleitende Polymerelektrolytmembran oder Polymerelektrolytmatrix,
- e) Reaktion der Protonen mit dem kathodenseitig zugeführten sauerstoffhaltigen Gas,
- f) Abgreifen des gebildeten Spannungspotentials über die anodenseitige und kathodenseitige Bipolarplatte,

dadurch gekennzeichnet, dass zum Abschalten der Brennstoffzelle die Zufuhr des Gasgemisches, welches Sauerstoff und Stickstoff enthält, unterbrochen wird und der an der Kathode vorliegende Sauerstoff durch Umsetzung mit den vorhandenen Protonen abreagiert und der Restsauerstoffgehalt an der Kathodenseite der Brennstoffzelle auf eine Konzentration von 5 Vol-% und weniger, bevorzugt von 3 Vol-% und weniger, insbesondere von 1 Vol-% und weniger, abgesenkt wird.

#### Protonenleitende Polymer-Elektrolyt-Membranen und Matrices

Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung geeignete Polymer-Elektrolyt-Membranen bzw. Polymer-Elektrolyt Matrices sind an sich bekannt.

Im Allgemeinen werden hierfür Membranen eingesetzt, die Säuren umfassen, wobei die Säuren kovalent an Polymere gebunden sein können. Des Weiteren kann ein flächiges Material mit einer Säure dotiert werden, um eine geeignete Membran zu bilden.

Diese dotierten Membranen können unter anderem durch Quellen von flächigen Materialien, beispielsweise einer Polymerfolie, mit einer Flüssigkeit, die säurehaltige Verbindungen umfasst, oder durch Herstellung einer Mischung von Polymeren und

säurehaltige Verbindungen und anschließendes Bilden einer Membran durch Formen eines flächigen Gegenstandes und anschließender Verfestigung, um eine Membran zu bilden, erzeugt werden.

Zu den hierfür geeigneten Polymeren gehören unter anderem Polyolefine, wie Poly(chloropren), Polyacetylen, Polyphenylen, Poly(*p*-xylylen), Polyarylmethylen, Polystyrol, Polymethylstyrol, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polyvinylether, Polyvinylamin, Poly(N-vinylacetamid), Polyvinylimidazol, Polyvinylcarbazol, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyridin, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polytetrafluorethylen, Polyhexafluorpropylen, Copolymere von PTFE mit Hexafluorpropylen, mit Perfluorpropylvinylether, mit Trifluoronitrosomethan, mit Carbalkoxy-perfluoralkoxyvinylether, Polychlortrifluorethylen, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid, Polyacrolein, Polyacrylamid, Polyacrylnitril, Polycyanacrylate, Polymethacrylimid, Cycloolefinische Copolymere, insbesondere aus Norbornen; Polymere mit C-O-Bindungen in der Hauptkette, beispielsweise Polyacetal, Polyoxymethylen, Polyether, Polypropylenoxid, Polyepichlorhydrin, Polytetrahydrofuran, Polyphenylenoxid, Polyetherketon, Polyester, insbesondere Polyhydroxyessigsäure, Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Polyhydroxybenzoat, Polyhydroxypropionsäure, Polypivalolacton, Polycaprolacton, Polymalonsäure, Polycarbonat; Polymere C-S-Bindungen in der Hauptkette, beispielsweise Polysulfidether, Polyphenylensulfid, Polysulfone Polyethersulfon; Polymere C-N-Bindungen in der Hauptkette, beispielsweise Polyimine, Polyisocyanide, Polyetherimin, Polyetherimide, Polyanilin, Polyaramide, Polyamide, Polyhydrazide, Polyurethane, Polyimide, Polyazole, Polyazoetherketon, Polyazine; Flüssigkristalline Polymere, insbesondere Vectra sowie Anorganische Polymere, beispielsweise Polysilane, Polycarbosilane, Polysiloxane, Polykieselsäure, Polysilikate, Silicone, Polyphosphazene und Polythiazyl.

Hierbei sind basische Polymere bevorzugt, wobei dies insbesondere für Membranen gilt, die mit Säuren dotiert sind. Als mit Säure dotierte basische Polymermembran kommen nahezu alle bekannten Polymermembranen in Betracht, bei denen die Protonen transportiert werden können. Hierbei sind Säuren bevorzugt, die Protonen ohne zusätzliches Wasser, z.B. mittels des sogenannten Grotthus Mechanismus, befördern können.

Als basisches Polymer im Sinne der vorliegenden Erfindung wird vorzugsweise ein basisches Polymer mit mindestens einem Stickstoffatom in einer Wiederholungseinheit verwendet.

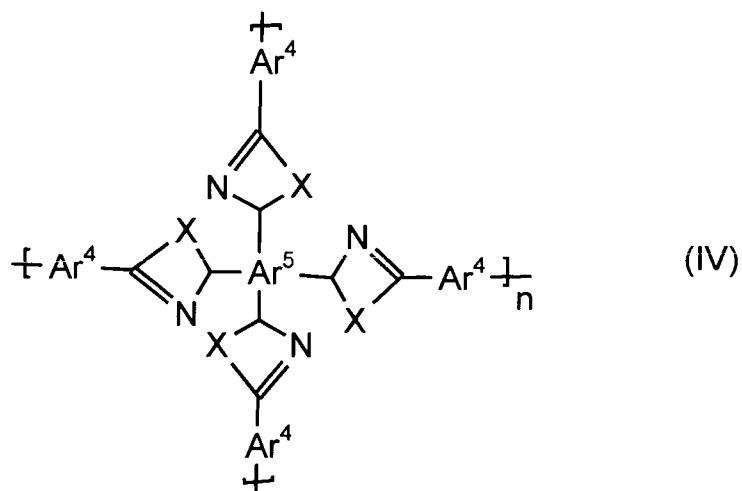
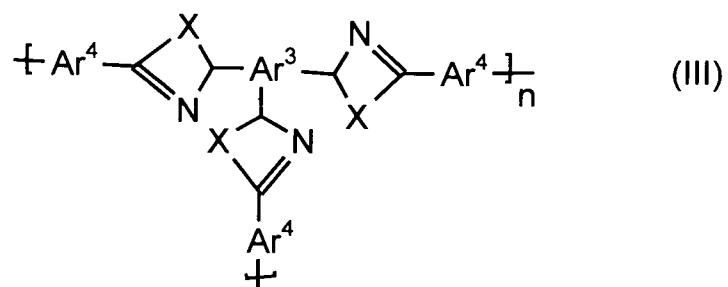
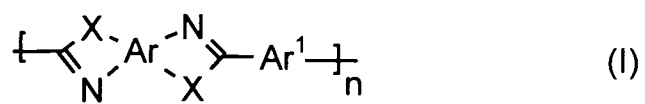
Die Wiederholungseinheit im basischen Polymer enthält gemäß einer bevorzugten Ausführungsform einen aromatischen Ring mit mindestens einem Stickstoffatom. Bei dem aromatischen Ring handelt es sich vorzugsweise um einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring mit eins bis drei Stickstoffatomen, der mit einem anderen Ring, insbesondere einem anderen aromatischen Ring, anelliert sein kann.

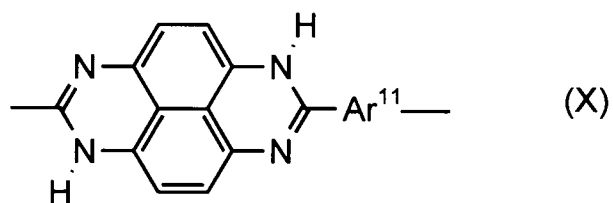
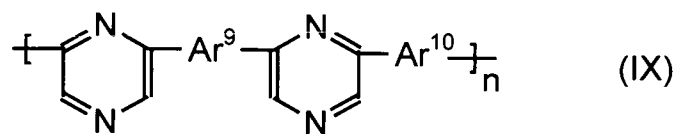
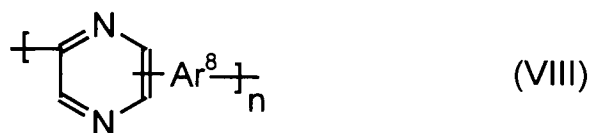
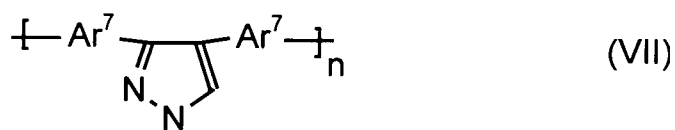
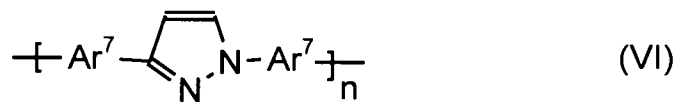
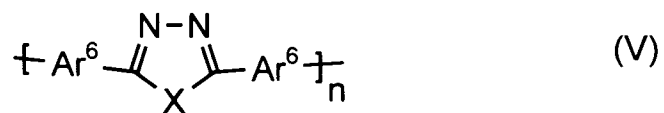
Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung werden hochtemperaturstabile Polymere eingesetzt, die mindestens ein Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatom in einer oder in unterschiedlichen Wiederholungseinheiten enthalten.

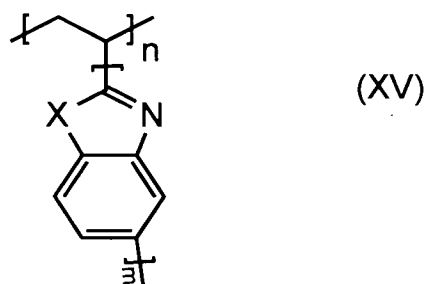
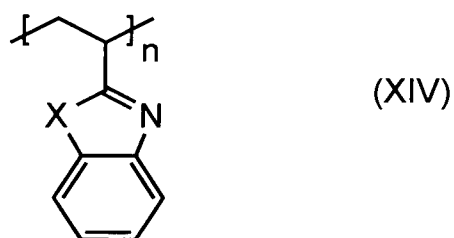
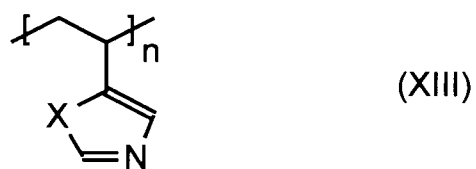
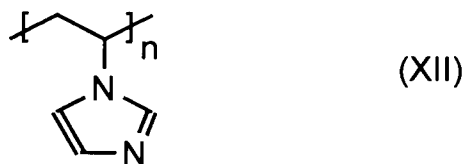
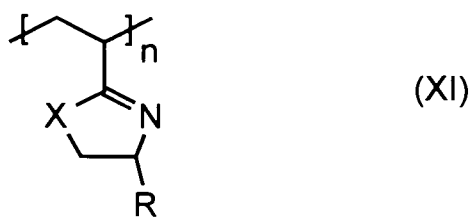
Hochtemperaturstabil im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ein Polymer, welches als Polymerer Elektrolyt in einer Brennstoffzelle bei Temperaturen oberhalb 120°C dauerhaft betrieben werden kann. Dauerhaft bedeutet, dass eine erfindungsgemäße Membran mindestens 100 Stunden, vorzugsweise mindestens 500 Stunden bei mindestens 80°C, vorzugsweise mindestens 120°C, besonders bevorzugt mindestens 160°C betrieben werden kann, ohne dass die Leistung, die gemäß der in WO 01/18894 A2 beschriebenen Methode gemessen werden kann, um mehr als 50%, bezogen auf die Anfangsleistung abnimmt. Des Weiteren werden unter hochtemperaturstabilen Polymer-Elektrolyt Membranen bzw. hochtemperaturstabilen Polymer-Elektrolyt Matrices solche verstanden, die eine Protonenleitfähigkeit von mindestens 1 mS/cm, vorzugsweise mindestens 2 mS/cm, insbesondere mindestens 5 mS/cm bei Temperaturen von 120°C aufweisen. Diese Werte werden hierbei ohne Befeuchtung erzielt.

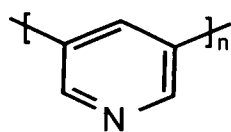
Die vorstehend genannten Polymeren können einzeln oder als Mischung (Blend) eingesetzt werden. Hierbei sind insbesondere Blends bevorzugt, die Polyazole und/oder Polysulfone enthalten. Die bevorzugten Blendkomponenten sind dabei Polyethersulfon, Polyetherketon und mit Sulfonsäuregruppen modifizierte Polymere wie in WO 02/36249 beschrieben. Durch die Verwendung von Blends können die mechanischen Eigenschaften verbessert und die Materialkosten verringert werden.

Eine besonders bevorzugte Gruppe von basischen Polymeren stellen Polyazole dar. Ein basisches Polymer auf Basis von Polyazol enthält wiederkehrende Azoleinheiten der Allgemeinen Formel (I) und/oder (II) und/oder (III) und/oder (IV) und/oder (V) und/oder (VI) und/oder (VII) und/oder (VIII) und/oder (IX) und/oder (X) und/oder (XI) und/oder (XII) und/oder (XIII) und/oder (XIV) und/oder (XV) und/oder (XVI) und/oder (XVII) und/oder (XVIII) und/oder (XIX) und/oder (XX) und/oder (XXI) und/oder (XXII)

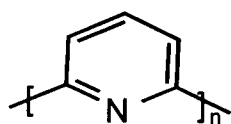




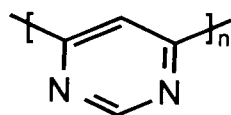




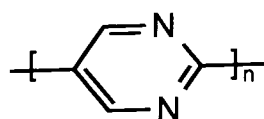
(XVI)



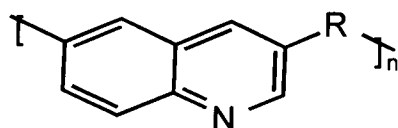
(XVII)



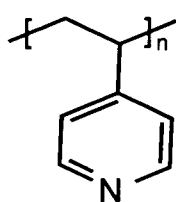
(XVIII)



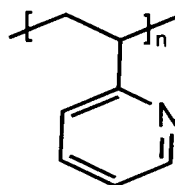
(XIX)



(XX)



(XXI)



(XXII)

worin

- Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe stehen, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe stehen, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe stehen, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe stehen, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe stehen, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>5</sup> gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe stehen, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>6</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe stehen, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>7</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe stehen, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>8</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe stehen, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>9</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder drei- oder vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe stehen, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>10</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe stehen, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>11</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe stehen, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe steht, die ein Wasserstoffatom, eine 1- 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt
- R gleich oder verschieden für Wasserstoff, eine Alkylgruppe und eine aromatische Gruppe steht, mit der Maßgabe das R in Formel (XX) nicht für Wasserstoff steht, und
- n, m eine ganze Zahl größer gleich 10, bevorzugt größer gleich 100 ist.

Bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Gruppen leiten sich von Benzol, Naphthalin, Biphenyl, Diphenylether, Diphenylmethan, Diphenyldimethylmethan, Bisphenon, Diphenylsulfon, Chinolin, Pyridin, Bipyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin,

Triazin, Tetrazin, Pyrol, Pyrazol, Anthracen, Benzopyrrol, Benzotriazol, Benzooxathiadiazol, Benzooxadiazol, Benzopyridin, Benzopyrazin, Benzopyrazidin, Benzopyrimidin, Benzopyrazin, Benzotriazin, Indolizin, Chinolizin, Pyridopyridin, Imidazopyrimidin, Pyrazinopyrimidin, Carbazol, Aciridin, Phenazin, Benzochinolin, Phenoxazin, Phenothiazin, Acridizin, Benzopteridin, Phenanthrolin und Phenanthren, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

Dabei ist das Substitutionsmuster von Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>4</sup>, Ar<sup>6</sup>, Ar<sup>7</sup>, Ar<sup>8</sup>, Ar<sup>9</sup>, Ar<sup>10</sup>, Ar<sup>11</sup> beliebig, im Falle vom Phenylen beispielsweise kann Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>4</sup>, Ar<sup>6</sup>, Ar<sup>7</sup>, Ar<sup>8</sup>, Ar<sup>9</sup>, Ar<sup>10</sup>, Ar<sup>11</sup> ortho-, meta- und para-Phenylen sein. Besonders bevorzugte Gruppen leiten sich von Benzol und Biphenylen, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

Bevorzugte Alkylgruppen sind kurzkettige Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl- und t-Butyl-Gruppen.

Bevorzugte aromatische Gruppen sind Phenyl- oder Naphthyl-Gruppen. Die Alkylgruppen und die aromatischen Gruppen können substituiert sein.

Bevorzugte Substituenten sind Halogenatome wie z. B. Fluor, Aminogruppen, Hydroxygruppen oder kurzkettige Alkylgruppen wie z. B. Methyl- oder Ethylgruppen.

Bevorzugt sind Polyazole mit wiederkehrenden Einheiten der Formel (I) bei denen die Reste X innerhalb einer wiederkehrenden Einheit gleich sind.

Die Polyazole können grundsätzlich auch unterschiedliche wiederkehrende Einheiten aufweisen, die sich beispielsweise in ihrem Rest X unterscheiden. Vorzugsweise jedoch weist es nur gleiche Reste X in einer wiederkehrenden Einheit auf.

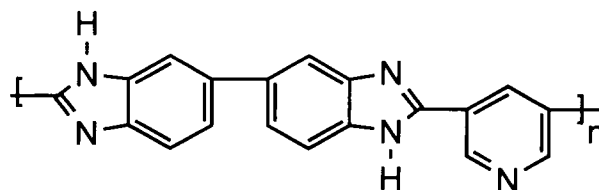
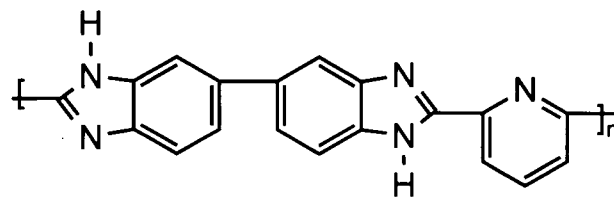
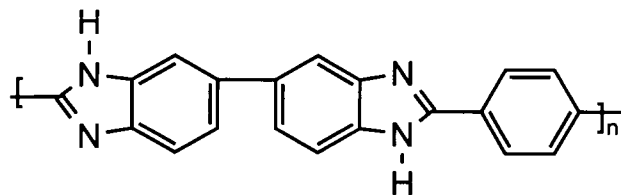
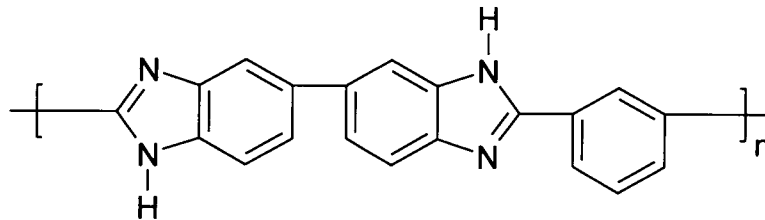
Weitere bevorzugte Polyazol-Polymere sind Polyimidazole, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole, Polyoxadiazole, Polyquinoxalines, Polythiadiazole Poly(pyridine), Poly(pyrimidine), und Poly(tetrazapyrene).

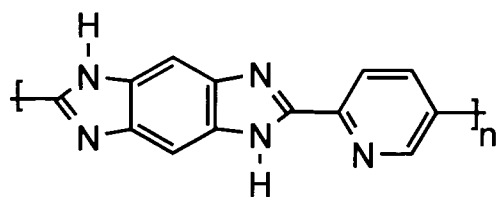
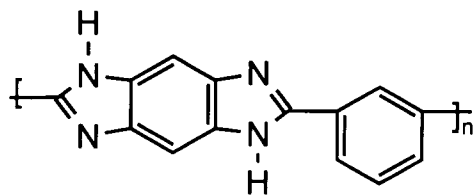
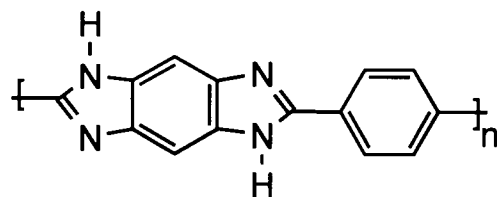
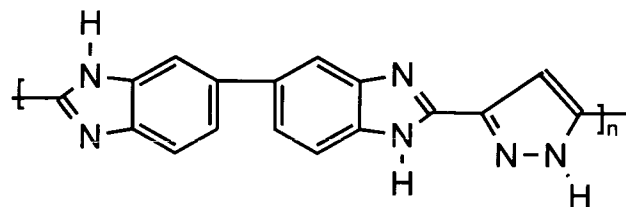
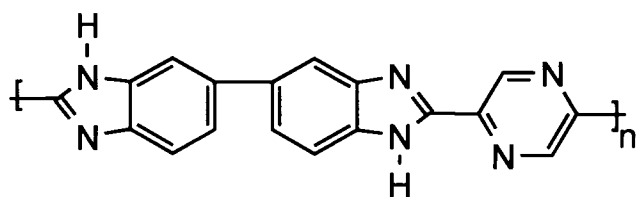
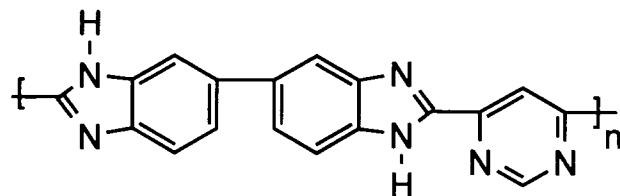
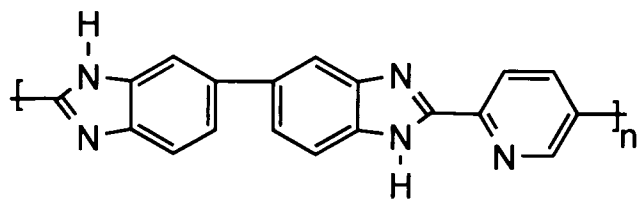
In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Copolymer oder ein Blend, das mindestens zwei Einheiten der Formel (I) bis (XXII) enthält, die sich voneinander unterscheiden. Die Polymere können als Blockcopolymere (Diblock, Triblock), statistische Copolymere, periodische Copolymere und/oder alternierende Polymere vorliegen.

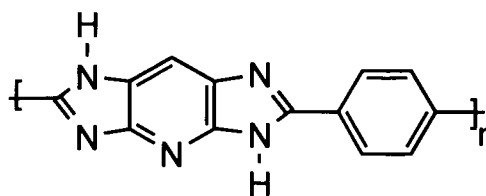
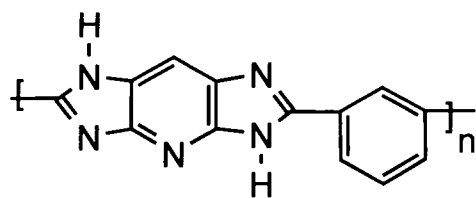
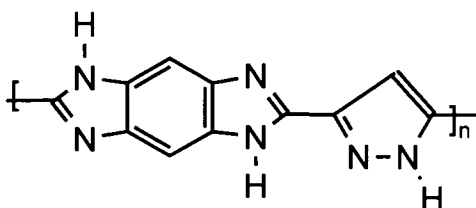
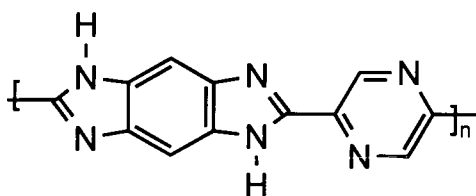
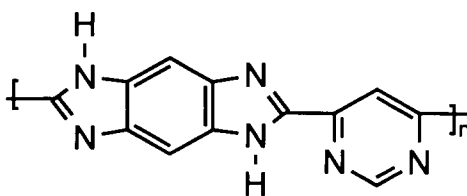
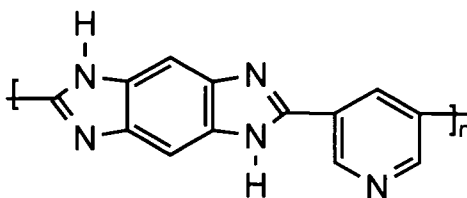
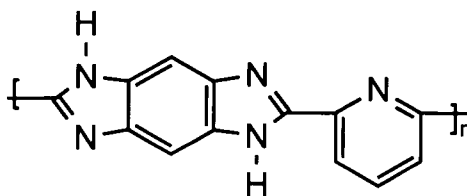
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Polyazol, das nur Einheiten der Formel (I) und/oder (II) enthält.

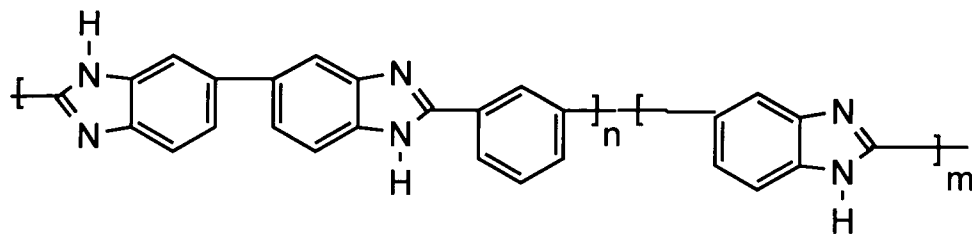
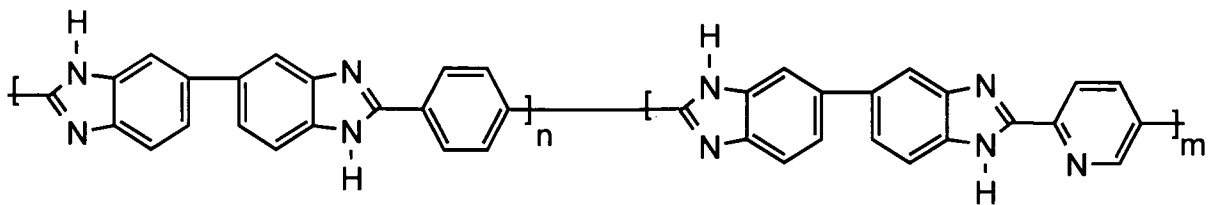
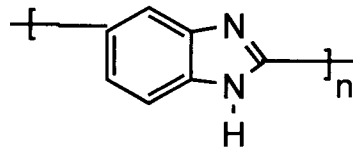
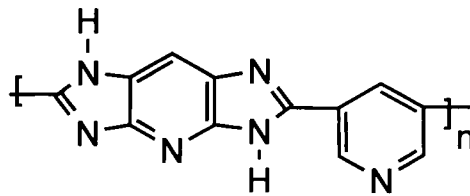
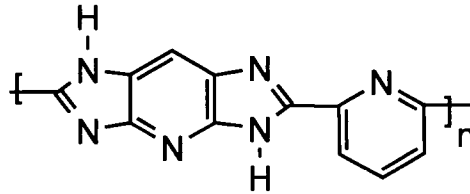
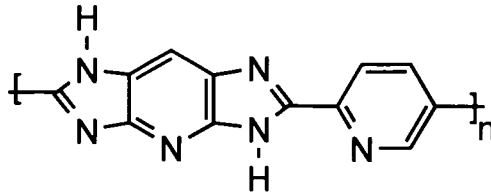
Die Anzahl der wiederkehrende Azoleinheiten im Polymer ist vorzugsweise eine ganze Zahl größer gleich 10. Besonders bevorzugte Polymere enthalten mindestens 100 wiederkehrende Azoleinheiten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Polymere enthaltend wiederkehrenden Benzimidazoleinheiten bevorzugt. Einige Beispiele der äußerst zweckmäßigen Polymere enthaltend wiederkehrenden Benzimidazoleinheiten werden durch die nachfolgenden Formeln wiedergegeben:









wobei n und m eine ganze Zahl größer gleich 10, vorzugsweise größer gleich 100 ist.

Die eingesetzten Polyazole, insbesondere jedoch die Polybenzimidazole zeichnen sich durch ein hohes Molekulargewicht aus. Gemessen als Intrinsische Viskosität

beträgt diese mindestens 0,2 dl/g, vorzugsweise 0,8 bis 10 dl/g, insbesondere 1 bis 10 dl/g.

Die Herstellung derartiger Polyazole ist bekannt, wobei ein oder mehrere aromatische Tetra-Amino-Verbindungen mit ein oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, in der Schmelze zu einem Präpolymer umgesetzt werden. Das entstehende Präpolymer erstarrt im Reaktor und wird anschließend mechanisch zerkleinert. Das pulverförmige Präpolymer wird üblich in einer Festphasen-Polymerisation bei Temperaturen von bis zu 400°C endpolymerisiert.

Zu den bevorzugten aromatischen Carbonsäuren gehören unter anderem Di-carbonsäuren und Tri-carbonsäuren und Tetra-Carbonsäuren bzw. deren Estern oder deren Anhydride oder deren Säurechloride. Der Begriff aromatische Carbonsäuren umfaßt gleichermaßen auch heteroaromatische Carbonsäuren.

Vorzugsweise handelt es sich bei den aromatischen Dicarbonsäuren um Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 5-Hydroxyisophthalsäure, 4-Hydroxyisophthalsäure, 2-Hydroxyterephthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 5-N,N-Dimethylaminoisophthalsäure, 5-N,N-Diethylaminoisophthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,6-Dihydroxyisophthalsäure, 4,6-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure, 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 3-Fluorophthalsäure, 5-Fluoroisophthalsäure, 2-Fluoroterphthalsäure, Tetrafluorophthalsäure, Tetrafluoroisophthalsäure, Tetrafluoroterphthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphenylsäure, 1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, 2,2-Bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropan, 4,4'-Stilbendicarbonsäure, 4-Carboxyzimtsäure, bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride.

Bei den aromatischen Tri-, tetra-carbonsäuren bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride handelt es sich bevorzugt um 1,3,5-Benzol-tricarbonsäure (Trimesic acid), 1,2,4-Benzol-tricarbonsäure (Trimellitic acid), (2-Carboxyphenyl)iminodiessigsäure, 3,5,3'-Biphenyltricarbonsäure oder 3,5,4'-Biphenyltricarbonsäure.

Bei den aromatischen Tetracarbonsäuren bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride handelt es sich bevorzugt um 3,5,3',5'-biphenyltetracarboxylic acid, 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure, Benzophenontetracarbonsäure, 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäure, 2,2',3,3'-Biphenyltetracarbonsäure, 1,2,5,6-Naphthalintetracarbonsäure oder 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure.

Bevorzugt handelt es sich bei den eingesetzten heteroaromatischen Carbonsäuren um heteroaromatischen Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren und Tetracarbonsäuren bzw. deren Estern oder deren Anhydride. Als Heteroaromatische Carbonsäuren werden aromatische Systeme verstanden welche mindestens ein Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphoratom im Aromaten enthalten. Vorzugsweise handelt es sich um Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6-Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure, 2,4,6-Pyridintricarbonsäure oder Benzimidazol-5,6-dicarbonsäure sowie deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride.

Der Gehalt an Tri-carbonsäure bzw. Tetracarbonsäuren (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäure) beträgt zwischen 0 und 30 Mol-%, vorzugsweise 0,1 und 20 Mol %, insbesondere 0,5 und 10 Mol-%.

Bevorzugt handelt es sich bei den eingesetzten aromatischen und heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren um Diaminbenzoesäure oder deren Mono- und Dihydrochloridderivate.

Bevorzugt werden Mischungen von mindestens 2 verschiedenen aromatischen Carbonsäuren einzusetzen. Besonders bevorzugt werden Mischungen eingesetzt, die neben aromatischen Carbonsäuren auch heteroaromatische Carbonsäuren enthalten. Das Mischungsverhältnis von aromatischen Carbonsäuren zu heteroaromatischen Carbonsäuren beträgt zwischen 1:99 und 99:1, vorzugsweise 1:50 bis 50:1.

Bei diesen Mischungen handelt es sich insbesondere um Mischungen von N-heteroaromatischen Di-carbonsäuren und aromatischen Dicarbonsäuren. Nicht limitierende Beispiele dafür sind Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,6-Dihydroxyisophthalsäure, 4,6-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure, 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure,

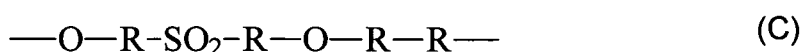
2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphensäure, 1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6-Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure.

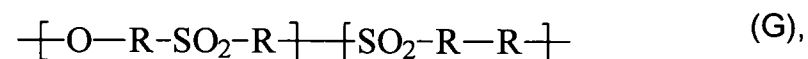
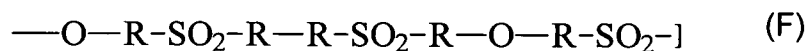
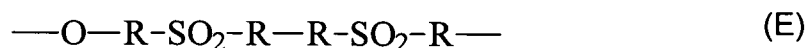
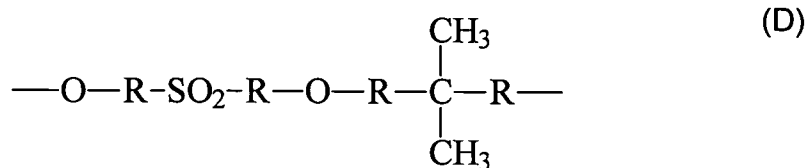
Zu den bevorzugten aromatische Tetra-Amino-Verbindungen gehören unter anderem 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl, 2,3,5,6-Tetraaminopyridin, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylsulfon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminobenzophenon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylmethan und 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyldimethylmethan sowie deren Salze, insbesondere deren Mono-, Di-, Tri- und Tetrahydrochloridderivate.

Bevorzugte Polybenzimidazole sind unter dem Handelsnamen ®Celazole kommerziell erhältlich.

Zu den bevorzugten Polymeren gehören Polysulfone, insbesondere Polysulfon mit aromatischen und/oder heteroaromatischen Gruppen in der Hauptkette. Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung weisen bevorzugte Polysulfone und Polyethersulfone eine Schmelzvolumenrate MVR 300/21,6 kleiner oder gleich  $40 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$ , insbesondere kleiner oder gleich  $30 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$  und besonders bevorzugt kleiner oder gleich  $20 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$  gemessen nach ISO 1133 auf. Hierbei sind Polysulfone mit einer Vicat-Erweichungstemperatur VST/A/50 von  $180^\circ\text{C}$  bis  $230^\circ\text{C}$  bevorzugt. In noch einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Zahlenmittel des Molekulargewichts von den Polysulfonen größer als  $30.000 \text{ g/mol}$ .

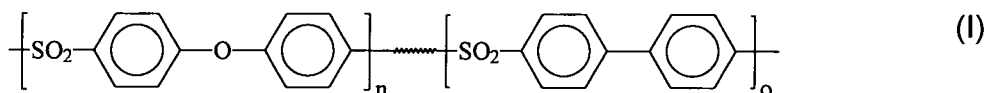
Zu den Polymeren auf Basis von Polysulfon gehören insbesondere Polymere, welche wiederkehrende Einheiten mit verknüpfenden Sulfon-Gruppen entsprechend den Allgemeinen Formeln A, B, C, D, E, F und/oder G aufweisen:



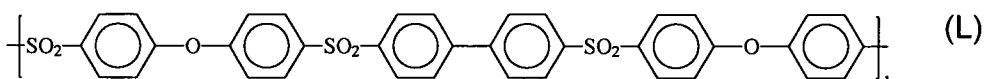
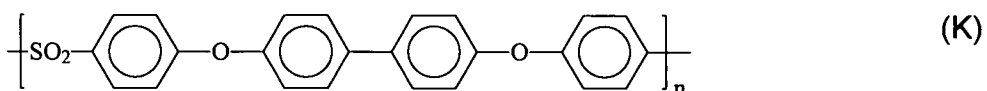
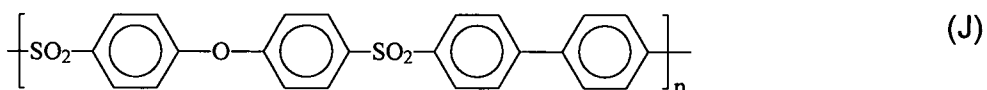


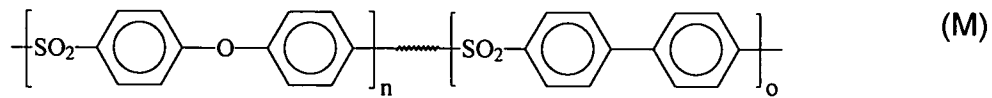
worin die Reste R unabhängig voneinander gleich oder verschieden eine aromatische oder heteroaromatische Gruppen darstellen, wobei diese Reste zuvor näher erläutert wurden. Hierzu gehören insbesondere 1,2-Phenylene, 1,3-Phenylene, 1,4-Phenylene, 4,4'-Biphenyl, Pyridin, Chinolin, Naphthalin, Phenanthren.

Zu den im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugten Polysulfone gehören Homo- und Copolymere, beispielsweise statistische Copolymere. Besonders bevorzugte Polysulfone umfassen wiederkehrende Einheiten der Formeln H bis N:

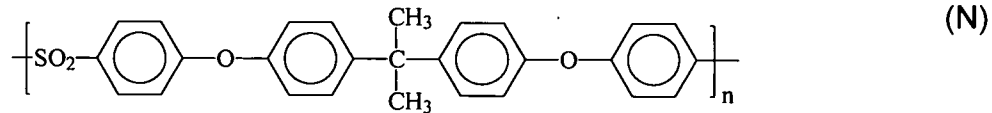


mit  $n > o$





mit  $n < o$



Die zuvor beschriebenen Polysulfone können unter den Handelsnamen <sup>®</sup>Victrex 200 P, <sup>®</sup>Victrex 720 P, <sup>®</sup>Ultrason E, <sup>®</sup>Ultrason S, <sup>®</sup>Mindel, <sup>®</sup>Radel A, <sup>®</sup>Radel R, <sup>®</sup>Victrex HTA, <sup>®</sup>Astrel und <sup>®</sup>Udel kommerziell erhalten werden.

Darüber hinaus sind Polyetherketone, Polyetherketonketone, Polyetheretherketone, Polyetheretherketonketone und Polyarylketone besonders bevorzugt. Diese Hochleistungspolymere sind an sich bekannt und können unter den Handelsnamen Victrex<sup>®</sup> PEEK<sup>™</sup>, <sup>®</sup>Hostatec, <sup>®</sup>Kadel kommerziell erhalten werden.

Die vorstehend genannten Polysulfone sowie die genannten Polyetherketone, Polyetherketonketone, Polyetheretherketone, Polyetheretherketonketone und Polyarylketone können, wie bereits dargelegt, als Blendbestandteil mit basischen Polymeren vorliegen. Des Weiteren können die vorstehend genannten Polysulfone sowie die vorstehend genannten Polyetherketone, Polyetherketonketone, Polyetheretherketone, Polyetheretherketonketone und Polyarylketone in sulfonierter Form als Polymerelektrolyt eingesetzt werden, wobei die sulfonierten Materialien auch basische Polymere, insbesondere Polyazole, als Blendmaterial aufweisen können. Auch für diese Ausführungsformen gelten die gezeigten und bevorzugten Ausführungsformen hinsichtlich der basischen Polymere bzw. Polyazole.

Zur Herstellung von Polymerfolien kann ein Polymer, vorzugsweise ein basisches Polymer, insbesondere ein Polyazol, in einem weiteren Schritt in polaren, aprotischen Lösemitteln, wie beispielsweise Dimethylacetamid (DMAc), gelöst und eine Folie mittels klassischer Verfahren erzeugt werden.

Zur Entfernung von Lösemittelresten kann die so erhaltene Folie mit einer Waschflüssigkeit, wie in WO 02/071518 beschrieben, behandelt werden. Durch die in der deutschen Patentanmeldung beschriebene Reinigung der Polyazolfolie von Lösungsmittelresten verbessern sich überraschend die mechanischen Eigenschaften der Folie. Diese Eigenschaften umfassen insbesondere den E-Modul, die Reißfestigkeit und die Bruchzähigkeit der Folie.

Zusätzlich kann der Polymerfilm weitere Modifizierungen, beispielsweise durch Vernetzung, wie in WO 02/070592 oder in WO 00/44816 beschrieben, aufweisen. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die eingesetzte Polymerfolie aus einem basischen Polymer und mindestens einer Blendkomponente zusätzlich einem Vernetzer wie in WO 03/016384 beschrieben.

Die Dicke der Polyazolfolien kann in weiten Bereichen liegen. Vorzugsweise liegt die Dicke der Polyazolfolie vor einer Dotierung mit Säure im Bereich von 5 µm bis 2000 µm, besonders bevorzugt im Bereich von 10 µm bis 1000 µm, ohne daß hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Um eine Protonen-Leitfähigkeit zu erzielen, werden diese Folien mit einer Säure dotiert. Säuren umfassen in diesem Zusammenhang alle bekannten Lewis- und Brønsted-Säuren, vorzugsweise anorganische Lewis- und Brønsted-Säuren.

Weiterhin ist auch der Einsatz von Polysäuren möglich, insbesondere Isopolysäuren und Heteropolysäuren sowie von Mischungen verschiedener Säuren. Dabei bezeichnen im Sinne der vorliegenden Erfindung Heteropolysäuren anorganische Polysäuren mit mindestens zwei verschiedenen Zentralatomen, die aus jeweils schwachen, mehrbasischen Sauerstoff-Säuren eines Metalls (vorzugsweise Cr, Mo, V, W) und eines Nichtmetalls (vorzugsweise As, I, P, Se, Si, Te) als partielle gemischte Anhydride entstehen. Zu ihnen gehören unter anderen die 12-Molybdatophosphorsäure und die 12-Wolframatophosphorsäure.

Über den Dotierungsgrad kann die Leitfähigkeit der Polyazolfolie beeinflusst werden. Dabei nimmt die Leitfähigkeit mit steigender Konzentration an Dotierungsmittel solange zu, bis ein maximaler Wert erreicht ist. Erfindungsgemäß wird der Dotierungsgrad angegeben als Mol Säure pro Mol Wiederholungseinheit des Polymers. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist ein Dotierungsgrad zwischen 3 und 50, insbesondere zwischen 5 und 40, bevorzugt.

Besonders bevorzugte Dotierungsmittel sind Schwefelsäure und Phosphorsäure, bzw. Verbindungen, die diese Säuren, beispielsweise bei Hydrolyse oder temperaturbedingt freisetzen. Ein ganz besonders bevorzugtes Dotierungsmittel ist Phosphorsäure ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Hierbei werden im Allgemeinen hochkonzentrierte Säuren eingesetzt. Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung beträgt die Konzentration der Phosphorsäure mindestens 50% Gew.-%, insbesondere mindestens 80 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Dotierungsmittels.

Des Weiteren können protonenleitfähige Membranen auch durch ein Verfahren erhalten werden umfassend die Schritte umfassend die Schritte

- I) Lösen von Polymeren, insbesondere Polyazolen in Polyphosphorsäure,
- II) Erwärmen der Lösung erhältlich gemäß Schritt A) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 400°C,
- III) Bilden einer Membran unter Verwendung der Lösung des Polymeren gemäß Schritt II) auf einem Träger und
- IV) Behandlung der in Schritt III) gebildeten Membran bis diese selbsttragend ist.

Des Weiteren können dotierte Polyazolfolien durch ein Verfahren erhalten werden umfassend die Schritte

- A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, in Polyphosphorsäure unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion
- B) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) auf einem Träger oder auf einer Elektrode,
- C) Erwärmen des flächigen Gebildes/Schicht erhältlich gemäß Schritt B) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung des Polyazol-Polymeren .
- D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran (bis diese selbsttragend ist).

Die in Schritt A) einzusetzenden aromatischen bzw. heteroaromatischen Carbonsäure- und Tetra-Amino-Verbindungen wurden zuvor beschrieben.

Bei der in Schritt A) verwendeten Polyphosphorsäure handelt es sich um handelsübliche Polyphosphorsäuren wie diese beispielsweise von Riedel-de Haen erhältlich sind. Die Polyphosphorsäuren  $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$  ( $n > 1$ ) besitzen üblicherweise einen Gehalt berechnet als  $P_2O_5$  (acidimetrisch) von mindestens 83%. Anstelle einer Lösung der Monomeren kann auch eine Dispersion/Suspension erzeugt werden. Die in Schritt A) erzeugte Mischung weist ein Gewichtsverhältnis Polyphosphorsäure zu Summe aller Monomeren von 1:10000 bis 10000:1, vorzugsweise 1:1000 bis 1000:1, insbesondere 1:100 bis 100:1, auf.

Die Schichtbildung gemäß Schritt B) erfolgt mittels an sich bekannter Maßnahmen (Gießen, Sprühen, Rakeln) die aus dem Stand der Technik zur Polymerfilm-Herstellung bekannt sind. Als Träger sind alle unter den Bedingungen als inert zu bezeichnenden Träger geeignet. Zur Einstellung der Viskosität kann die Lösung

gegebenenfalls mit Phosphorsäure (konz. Phosphorsäure, 85%) versetzt werden. Hierdurch kann die Viskosität auf den gewünschten Wert eingestellt und die Bildung der Membran erleichtert werden.

Die gemäß Schritt B) erzeugte Schicht hat eine Dicke zwischen 20 und 4000  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise zwischen 30 und 3500  $\mu\text{m}$ , insbesondere zwischen 50 und 3000  $\mu\text{m}$ .

Insofern die Mischung gemäß Schritt A) auch Tricarbonsäuren bzw. Tetracarbonsäure enthält wird hierdurch eine Verzweigung/ Vernetzung des gebildeten Polymeren erzielt. Diese trägt zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaft bei. Die Behandlung der gemäß Schritt C) erzeugten Polymerschicht erfolgt in Gegenwart von Feuchtigkeit, bei Temperaturen und für eine Dauer ausreichend bis die Schicht eine ausreichende Festigkeit für den Einsatz in Brennstoffzellen besitzt. Die Behandlung kann soweit erfolgen, daß die Membran selbsttragend ist, so daß sie ohne Beschädigung vom Träger abgelöst werden kann.

Gemäß Schritt C) wird das in Schritt B) erhaltene flächige Gebilde auf eine Temperatur von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C und besonders bevorzugt im Bereich von 200°C bis 250°C erhitzt. Die in Schritt C) einzusetzenden Inertgase sind in der Fachwelt bekannt. Zu diesen gehören insbesondere Stickstoff sowie Edelgase, wie Neon, Argon, Helium.

In einer Variante des Verfahrens kann durch Erwärmen der Mischung aus Schritt A) auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C, bereits die Bildung von Oligomeren und/oder Polymeren bewirkt werden. In Abhängigkeit von der gewählten Temperatur und Dauer, kann anschließend auf die Erwärmung in Schritt C) teilweise oder gänzlich verzichtet werden. Auch diese Variante ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die Behandlung der Membran in Schritt D) erfolgt bei Temperaturen oberhalb 0°C und kleiner 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10°C und 120°C, insbesondere zwischen Raumtemperatur (20°C) und 90°C, in Gegenwart von Feuchtigkeit bzw. Wasser und/oder Wasserdampf bzw. und/oder wasserenthaltende Phosphorsäure von bis zu 85%. Die Behandlung erfolgt vorzugsweise unter Normaldruck, kann aber auch unter Einwirkung von Druck erfolgen. Wesentlich ist, daß die Behandlung in Gegenwart von ausreichender Feuchtigkeit geschieht, wodurch die anwesende Polyphosphorsäure durch partielle Hydrolyse unter Ausbildung niedermolekularer Polyphosphorsäure und/oder Phosphorsäure zur Verfestigung der Membran beiträgt.

Die Hydrolyseflüssigkeit kann eine Lösung darstellen, wobei die Flüssigkeit auch suspendierte und/oder dispergierte Bestandteile enthalten kann. Die Viskosität der Hydrolyseflüssigkeit kann in weiten Bereichen liegen, wobei zur Einstellung der Viskosität eine Zugabe von Lösungsmitteln oder eine Temperaturerhöhung erfolgen kann. Vorzugsweise liegt die dynamische Viskosität im Bereich von 0,1 bis 10000 mPa\*s, insbesondere 0,2 bis 2000 mPa\*s, wobei diese Werte beispielsweise gemäß DIN 53015 gemessen werden können.

Die Behandlung gemäß Schritt D) kann mit jeder bekannten Methode erfolgen. Beispielsweise kann die in Schritt C) erhaltene Membran in ein Flüssigkeitsbad getaucht werden. Des Weiteren kann die Hydrolyseflüssigkeit auf die Membran gesprüht werden. Weiterhin kann die Hydrolyseflüssigkeit über die Membran gegossen werden. Die letzteren Methoden haben den Vorteil, dass die Konzentration an Säure in der Hydrolyseflüssigkeit während der Hydrolyse konstant bleibt. Das erste Verfahren ist jedoch häufig kostengünstiger in der Ausführung.

Zu den Sauerstoffsäuren des Phosphors und/oder Schwefels gehören insbesondere Phosphinsäure, Phosphonsäure, Phosphorsäure, Hypodiphosphonsäure, Hypodiphosphorsäure, Oligophosphorsäuren, schwefelige Säure, dischwefelige Säure und/oder Schwefelsäure. Diese Säuren können einzeln oder als Mischung eingesetzt werden.

Des Weiteren umfassen die Sauerstoffsäuren des Phosphors und/oder Schwefels radikalisch polymerisierbare Monomere, die Phosphonsäure- und/oder Sulfonsäuregruppen umfassen

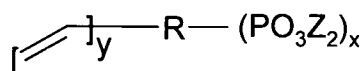
Phosphonsäuregruppen umfassende Monomere sind in der Fachwelt bekannt. Es handelt sich hierbei um Verbindungen, die mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung und mindestens eine Phosphonsäuregruppe aufweisen. Vorzugsweise weisen die zwei Kohlenstoffatome, die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung bilden, mindestens zwei, vorzugsweise 3 Bindungen zu Gruppen auf, die zu einer geringen sterischen Hinderung der Doppelbindung führen. Zu diesen Gruppen gehören unter anderem Wasserstoffatome und Halogenatome, insbesondere Fluoratome. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ergibt sich das Phosphonsäuregruppen umfassende Polymer aus dem Polymerisationsprodukt, das durch Polymerisation des Phosphonsäuregruppen umfassenden Monomers allein oder mit weiteren Monomeren und/oder Vernetzern erhalten wird.

Das Phosphonsäuregruppen umfassende Monomer kann ein, zwei, drei oder mehr Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen umfassen. Des Weiteren kann das

Phosphonsäuregruppen umfassende Monomer ein, zwei, drei oder mehr Phosphonsäuregruppen enthalten.

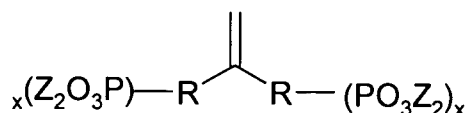
Im Allgemeinen enthält das Phosphonsäuregruppen umfassende Monomer 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatome.

Bei dem Phosphonsäuregruppen umfassenden Monomer handelt es sich vorzugsweise um Verbindungen der Formel



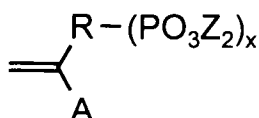
worin

- R eine Bindung, eine zweibindige C1-C15-Alkylengruppe, zweibindige C1-C15-Alkylenoxygruppe, beispielsweise Ethylenoxygruppe oder zweibindige C5-C20-Aryl- oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ<sub>2</sub> substituiert sein können,
- Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und
- x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet
- y eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet
- und/oder der Formel



worin

- R eine Bindung, eine zweibindige C1-C15-Alkylengruppe, zweibindige C1-C15-Alkylenoxygruppe, beispielsweise Ethylenoxygruppe oder zweibindige C5-C20-Aryl- oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ<sub>2</sub> substituiert sein können,
- Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und
- x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet
- und/oder der Formel



worin

- A eine Gruppe der Formeln  $\text{COOR}^2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{CONR}^2_2$ ,  $\text{OR}^2$  und/oder  $\text{R}^2$  darstellt, worin  $\text{R}^2$  Wasserstoff, eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH,  $\text{COOZ}$ , -CN,  $\text{NZ}_2$  substituiert sein können
- R eine Bindung, eine zweibindige C1-C15-Alkylengruppe, zweibindige C1-C15-Alkylendioxygruppe, beispielsweise Ethylenoxygruppe oder zweibindige C5-C20-Aryl- oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH,  $\text{COOZ}$ , -CN,  $\text{NZ}_2$  substituiert sein können,
- Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und
- x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet.

Zu den bevorzugten Phosphonsäuregruppen umfassenden Monomeren gehören unter anderem Alkene, die Phosphonsäuregruppen aufweisen, wie Ethenphosphonsäure, Propenphosphonsäure, Butenphosphonsäure; Acrylsäure- und/oder Methacrylsäure-Verbindungen, die Phosphonsäuregruppen aufweisen, wie beispielsweise 2-Phosphonomethyl-acrylsäure, 2-Phosphonomethyl-methacrylsäure, 2-Phosphonomethyl-acrylsäureamid und 2-Phosphonomethyl-methacrylsäureamid.

Besonders bevorzugt wird handelsübliche Vinylphosphonsäure (Ethenphosphonsäure), wie diese beispielsweise von der Firma Aldrich oder Clariant GmbH erhältlich ist, eingesetzt. Eine bevorzugte Vinylphosphonsäure weist eine Reinheit von mehr als 70%, insbesondere 90 % und besonders bevorzugt mehr als 97% Reinheit auf.

Die Phosphonsäuregruppen umfassenden Monomere können des weiteren auch in Form von Derivaten eingesetzt werden, die anschließend in die Säure überführt werden können, wobei die Überführung zur Säure auch in polymerisiertem Zustand erfolgen kann. Zu diesen Derivaten gehören insbesondere die Salze, die Ester, die Amide und die Halogenide der Phosphonsäuregruppen umfassenden Monomere.

Die Phosphonsäuregruppen umfassenden Monomere können des weiteren auch nach der Hydrolyse auf und in die Membran eingebracht werden. Dies kann mittels an sich bekannter Maßnahmen (z.B. Sprühen, Tauchen etc.) die aus dem Stand der Technik bekannt sind, erfolgen.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung ist das Verhältnis des Gewichts der Summe aus Phosphorsäure, Polyphosphorsäure und der Hydrolyseprodukte der Polyphosphorsäure zum Gewicht der radikalisch polymerisierbaren Monomere, beispielsweise der Phosphonsäuregruppen umfassenden Monomere, vorzugsweise größer oder gleich 1:2, insbesondere größer oder gleich 1:1. und besonders bevorzugt größer oder gleich 2:1.

Vorzugsweise liegt das Verhältnis des Gewichts der Summe aus Phosphorsäure, Polyphosphorsäure und der Hydrolyseprodukte der Polyphosphorsäure zum Gewicht der radikalisch polymerisierbaren Monomere im Bereich von 1000:1 bis 3:1, insbesondere 100:1 bis 5:1 und besonders bevorzugt 50:1 bis 10:1.

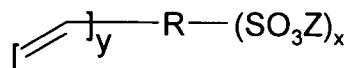
Dieses Verhältnis kann leicht durch übliche Verfahren ermittelt werden, wobei die Phosphorsäure, Polyphosphorsäure und deren Hydrolyseprodukte vielfach aus der Membran ausgewaschen werden können. Hierbei kann das Gewicht der Polyphosphorsäure und deren Hydrolyseprodukte nach der vollständigen Hydrolyse zur Phosphorsäure bezogen werden. Dies gilt im Allgemeinen ebenfalls für die radikalisch polymerisierbaren Monomere.

Sulfonsäuregruppen umfassende Monomere sind in der Fachwelt bekannt. Es handelt sich hierbei um Verbindungen, die mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung und mindestens eine Sulfonsäuregruppe aufweisen. Vorzugsweise weisen die zwei Kohlenstoffatome, die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung bilden, mindestens zwei, vorzugsweise 3 Bindungen zu Gruppen auf, die zu einer geringen sterischen Hinderung der Doppelbindung führen. Zu diesen Gruppen gehören unter anderem Wasserstoffatome und Halogenatome, insbesondere Fluoratome. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ergibt sich das Sulfonsäuregruppen umfassende Polymer aus dem Polymerisationsprodukt, das durch Polymerisation des Sulfonsäuregruppen umfassenden Monomers allein oder mit weiteren Monomeren und/oder Vernetzern erhalten wird.

Das Sulfonsäuregruppen umfassende Monomer kann ein, zwei, drei oder mehr Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen umfassen. Des weiteren kann das Sulfonsäuregruppen umfassende Monomer ein, zwei, drei oder mehr Sulfonsäuregruppen enthalten.

Im allgemeinen enthält das Sulfonsäuregruppen umfassende Monomer 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatome.

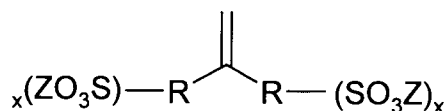
Bei dem Sulfonsäuregruppen umfassenden Monomer handelt es sich vorzugsweise um Verbindungen der Formel



worin

- R eine Bindung, eine zweibindige C1-C15-Alkylengruppe, zweibindige C1-C15-Alkylenoxygruppe, beispielsweise Ethylenoxygruppe oder zweibindige C5-C20-Aryl- oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ<sub>2</sub> substituiert sein können,
- Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und
- x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet
- y eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet

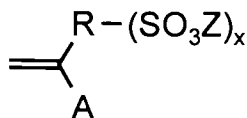
und/oder der Formel



worin

- R eine Bindung, eine zweibindige C1-C15-Alkylengruppe, zweibindige C1-C15-Alkylenoxygruppe, beispielsweise Ethylenoxygruppe oder zweibindige C5-C20-Aryl- oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ<sub>2</sub> substituiert sein können,
- Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und
- x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet

und/oder der Formel



worin

- A eine Gruppe der Formeln COOR<sup>2</sup>, CN, CONR<sup>2</sup><sub>2</sub>, OR<sup>2</sup> und/oder R<sup>2</sup> darstellt, worin R<sup>2</sup> Wasserstoff, eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet,

wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ<sub>2</sub> substituiert sein können

- R eine Bindung, eine zweibindige C1-C15-Alkylengruppe, zweibindige C1-C15-Alkylenoxygruppe, beispielsweise Ethylenoxygruppe oder zweibindige C5-C20-Aryl- oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ<sub>2</sub> substituiert sein können,
- Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und
- x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet.

Zu den bevorzugten Sulfonsäuregruppen umfassenden Monomeren gehören unter anderem Alkene, die Sulfonsäuregruppen aufweisen, wie Ethensulfonsäure, Propensulfonsäure, Butensulfonsäure; Acrylsäure- und/oder Methacrylsäure-Verbindungen, die Sulfonsäuregruppen aufweisen, wie beispielsweise 2-Sulfonomethyl-acrylsäure, 2-Sulfonomethyl-methacrylsäure, 2-Sulfonomethyl-acrylsäureamid und 2-Sulfonomethyl-methacrylsäureamid.

Besonders bevorzugt wird handelsübliche Vinylsulfonsäure (Ethensulfonsäure), wie diese beispielsweise von der Firma Aldrich oder Clariant GmbH erhältlich ist, eingesetzt. Eine bevorzugte Vinylsulfonsäure weist eine Reinheit von mehr als 70%, insbesondere 90 % und besonders bevorzugt mehr als 97% Reinheit auf.

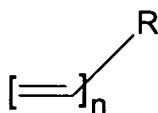
Die Sulfonsäuregruppen umfassenden Monomere können des Weiteren auch in Form von Derivaten eingesetzt werden, die anschließend in die Säure überführt werden können, wobei die Überführung zur Säure auch in polymerisiertem Zustand erfolgen kann. Zu diesen Derivaten gehören insbesondere die Salze, die Ester, die Amide und die Halogenide der Sulfonsäuregruppen umfassenden Monomere.

Die Sulfonsäuregruppen umfassenden Monomere können des Weiteren auch nach der Hydrolyse auf und in die Membran eingebracht werden. Dies kann mittels an sich bekannter Maßnahmen (z.B. Sprühen, Tauchen etc.) die aus dem Stand der Technik bekannt sind, erfolgen.

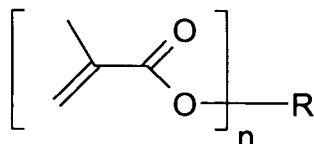
In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können zur Vernetzung befähigte Monomere eingesetzt werden. Diese Monomere können der Hydrolyseflüssigkeit beigefügt werden. Darüber hinaus können die zur Vernetzung befähigten Monomere auch auf die nach der Hydrolyse erhaltene Membran aufgebracht werden.

Bei den zur Vernetzung befähigten Monomeren handelt es sich insbesondere um Verbindungen, die mindestens 2 Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindungen aufweisen. Bevorzugt werden Diene, Triene, Tetraene, Dimethylacrylate, Trimethylacrylate, Tetramethylacrylate, Diacrylate, Triacrylate, Tetraacrylate.

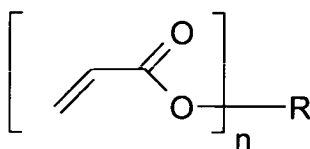
Besonders bevorzugt sind Diene, Triene, Tetraene der Formel



Dimethylacrylate, Trimethylacrylate, Tetramethylacrylate der Formel



Diacrylate, Triacrylate, Tetraacrylate der Formel



worin

R eine C1-C15-Alkylgruppe, C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe, NR', -SO<sub>2</sub>, PR', Si(R')<sub>2</sub> bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits substituiert sein können,

R' unabhängig voneinander Wasserstoff, eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet und

n mindestens 2 ist.

Bei den Substituenten des vorstehenden Restes R handelt es sich vorzugsweise um Halogen, Hydroxyl, Carboxy, Carboxyl, Carboxylester, Nitrile, Amine, Silyl, Siloxan Reste.

Besonders bevorzugte Vernetzer sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetra- und Polyethylenglykoldimethacrylat, 1,3-Butandiolmethacrylat, Glycerindimethacrylat, Diurethandimethacrylat, Trimethylpropantrimethacrylat, Epoxyacrylate, beispielsweise Ebacryl, N',N'-Methylenbisacrylamid, Carbinol, Butadien, Isopren,

Chloropren, Divinylbenzol und/oder Bisphenol-A-dimethylacrylat. Diese Verbindungen sind beispielsweise von Sartomer Company Exton, Pennsylvania unter den Bezeichnungen CN-120, CN104 und CN-980 kommerziell erhältlich.

Der Einsatz von Vernetzern ist optional, wobei diese Verbindungen üblich im Bereich zwischen 0,05 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 und 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Membran, eingesetzt werden können.

Die vernetzenden Monomere können nach der Hydrolyse auf und in die Membran eingebracht werden. Dies kann mittels an sich bekannter Maßnahmen (z.B. Sprühen, Tauchen etc.) die aus dem Stand der Technik bekannt sind, erfolgen.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung können die Phosphonsäure- und/oder Sulfonsäuregruppen umfassenden Monomere bzw. die vernetzenden Monomere polymerisiert werden, wobei die Polymerisation vorzugsweise radikalisch erfolgt. Die Radikalbildung kann thermisch, photochemisch, chemisch und/oder elektrochemisch erfolgen.

Beispielsweise kann eine Starterlösung, die mindestens eine zur Bildung von Radikalen befähigte Substanz enthält, der Hydrolyseflüssigkeit beigelegt werden. Des Weiteren eine Starterlösung auf die Membran nach der Hydrolyse aufgebracht werden. Dies kann mittels an sich bekannter Maßnahmen (z.B. Sprühen, Tauchen etc.) die aus dem Stand der Technik bekannt sind, erfolgen.

Geeignete Radikalbildner sind unter anderem Azoverbindungen, Peroxyverbindungen, Persulfatverbindungen oder Azoamidine. Nicht limitierende Beispiele sind Dibenzoylperoxid, Dicumolperoxid, Cumolhydroperoxid, Diisopropylperoxidcarbonat, Bis(4-*t*-butylcyclohexyl)peroxidcarbonat, Dikaliumpersulfat, Ammoniumperoxidisulfat, 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) (AIBN), 2,2'-Azobis-(isobuttersäureamidin)hydrochlorid, Benzpinakol, Dibenzylderivate, Methylethylenketonperoxid, 1,1-Azobiscyclohexancarbonitril, Methylethylketonperoxid, Acetylacetanperoxid, Dilaurylperoxid, Didecanoylperoxid, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, Ketonperoxid, Methylisobutylketonperoxid, Cyclohexanonperoxid, Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperoxybenzoat, tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat, 2,5-Bis(2-ethylhexanoyl-peroxy)-2,5-dimethylhexan, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoat, tert.-Butylperoxyisobutytrat, tert.-Butylperoxyacetat, Dicumylperoxid, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)cyclohexan, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)3,3,5-trimethylcyclohexan, Cumylhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid,

Bis(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, sowie die von der Firma DuPont unter dem Namen ®Vazo, beispielsweise ®Vazo V50 und ®Vazo WS erhältlichen Radikalbildner.

Des Weiteren können auch Radikalbildner eingesetzt werden, die bei Bestrahlung Radikale bilden. Zu den bevorzugten Verbindungen gehören unter anderem Diethoxyacetophenon (DEAP, Upjon Corp), n-Butylbenzoinether (®Trigonal-14, AKZO) und 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon (®Irgacure 651) und 1-Benzoylcyclohexanol (®Irgacure 184), Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid (®Irgacure 819) und 1-[4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl]-2-hydroxy-2-phenylpropan-1-on (®Irgacure 2959), die jeweils von der Fa. Ciba Geigy Corp. kommerziell erhältlich sind.

Üblicherweise werden zwischen 0,0001 und 5 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 3 Gew.-% (bezogen auf das Gewicht der radikalisch polymerisierbaren Monomere; Phosphonsäure- und/oder Sulfonsäuregruppen umfassenden Monomere bzw. der vernetzenden Monomere) an Radikalbildner zugesetzt. Die Menge an Radikalbildner kann je nach gewünschten Polymerisationsgrad variiert werden.

Die Polymerisation kann auch durch Einwirken von IR bzw. NIR (IR = InfraRot, d. h. Licht mit einer Wellenlänge von mehr als 700 nm; NIR = Nahes IR, d. h. Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von ca. 700 bis 2000 nm bzw. einer Energie im Bereich von ca. 0.6 bis 1.75 eV) erfolgen.

Die Polymerisation kann auch durch Einwirken von UV-Licht mit einer Wellenlänge von weniger als 400 nm erfolgen. Diese Polymerisationsmethode ist an sich bekannt und beispielsweise in Hans Joerg Elias, Makromolekulare Chemie, 5.Auflage, Band 1, s.492-511; D. R. Arnold, N. C. Baird, J. R. Bolton, J. C. D. Brand, P. W. M Jacobs, P.de Mayo, W. R. Ware, Photochemistry-An Introduction, Academic Press, New York und M.K.Mishra, Radical Photopolymerization of Vinyl Monomers, J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem. Phys. C22(1982-1983) 409 beschrieben.

Die Polymerisation kann auch durch Einwirken von  $\beta$ -,  $\gamma$ - und/oder Elektronen Strahlen erzielt werden. Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird eine Membran mit einer Strahlungsdosis im Bereich von 1 bis 300 kGy, bevorzugt von 3 bis 200 kGy und ganz besonders bevorzugt von 20 bis 100 kGy bestrahlt.

Die Polymerisation der Phosphonsäure- und/oder Sulfonsäuregruppen umfassenden Monomere bzw. der vernetzenden Monomere erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen oberhalb Raumtemperatur (20°C) und kleiner 200°C, insbesondere bei Temperaturen zwischen 40°C und 150°C, besonders bevorzugt zwischen 50°C und 120°C. Die Polymerisation erfolgt vorzugsweise unter Normaldruck, kann aber auch unter Einwirkung von Druck erfolgen. Die Polymerisation führt zu einer Verfestigung des flächigen Gebildes, wobei diese Verfestigung durch Mikrohärtemessung verfolgt werden kann. Vorzugsweise beträgt die durch die Polymerisation bedingte Zunahme der Härte mindestens 20%, bezogen auf die Härte einer entsprechend hydrolysierten Membran ohne Polymerisation der Monomere.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung ist das molare Verhältnis der molaren Summe aus Phosphorsäure, Polyphosphorsäure und der Hydrolyseprodukte der Polyphosphorsäure zur Anzahl der Mole der Phosphonsäuregruppen und/oder Sulfonsäuregruppen in den durch Polymerisation von Phosphonsäuregruppen umfassenden Monomere und/oder Sulfonsäuregruppen umfassenden Monomere erhältlichen Polymere, vorzugsweise größer oder gleich 1:2, insbesondere größer oder gleich 1:1, und besonders bevorzugt größer oder gleich 2:1.

Vorzugsweise liegt das molare Verhältnis der molaren Summe aus Phosphorsäure, Polyphosphorsäure und der Hydrolyseprodukte der Polyphosphorsäure zur Anzahl der Mole der Phosphonsäuregruppen und/oder Sulfonsäuregruppen in den durch Polymerisation von Phosphonsäuregruppen umfassenden Monomere und/oder Sulfonsäuregruppen umfassenden Monomere erhältlichen Polymere im Bereich von 1000:1 bis 3:1, insbesondere 100:1 bis 5:1 und besonders bevorzugt 50:1 bis 10:1.

Das Molverhältnis kann mit üblichen Methoden bestimmt werden. Hierzu können insbesondere spektroskopische Verfahren, beispielsweise die NMR-Spektroskopie eingesetzt werden. Hierbei ist zu bedenken, dass die Phosphonsäuregruppen in der formalen Oxidationsstufe 3 und der Phosphor in Phosphorsäure, Polyphosphorsäure bzw. Hydrolyseprodukte hiervon in der Oxidationsstufe 5 vorliegen.

Je nach gewünschten Polymerisationsgrad ist das flächige Gebilde, welches nach der Polymerisation erhalten wird, eine selbsttragende Membran. Bevorzugt beträgt der Polymerisationsgrad mindestens 2, insbesondere mindestens 5, besonders bevorzugt mindestens 30 Wiederholeinheiten, insbesondere mindestens 50 Wiederholeinheiten, ganz besonders bevorzugt mindestens 100 Wiederholeinheiten. Dieser Polymerisationsgrad bestimmt sich über das Zahlenmittel des Molekulargewichts  $M_n$ , das durch GPC-Methoden ermittelt werden kann. Aufgrund

der Probleme die in der Membran enthaltenen Phosphonsäuregruppen umfassenden Polymere ohne Abbau zu isolieren, wird dieser Wert anhand einer Probe bestimmt, die durch Polymerisation von Phosphonsäuregruppen umfassenden Monomeren ohne Zusatz von Polymer durchgeführt wird. Hierbei wird der Gewichtsanteil an Phosphonsäuregruppen umfassenden Monomere und an Radikalstarter im Vergleich zu den Verhältnissen der Herstellung der Membran konstant gehalten. Der Umsatz, der bei einer Vergleichspolymerisation erzielt wird, ist vorzugsweise größer oder gleich 20%, insbesondere größer oder gleich 40% und besonders bevorzugt größer oder gleich 75%, bezogen auf die eingesetzten Phosphonsäuregruppen umfassenden Monomere.

Die Hydrolyseflüssigkeit umfasst Wasser, wobei die Konzentration des Wassers im Allgemeinen nicht besonders kritisch ist. Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung umfasst die Hydrolyseflüssigkeit 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 70 Gew.-% und besonders bevorzugt 10 bis 50 Gew.-% Wasser. Die Wassermenge, die in den Sauerstoffsäuren formal enthalten ist, wird bei dem Wassergehalt der Hydrolyseflüssigkeit nicht berücksichtigt.

Von den zuvor genannten Säuren sind Phosphorsäure und/oder Schwefelsäure besonders bevorzugt, wobei diese Säuren insbesondere 5 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 15 bis 50 Gew.-% Wasser umfassen.

Die partielle Hydrolyse der Polyphosphorsäure in Schritt D) führt zu einer Verfestigung der Membran aufgrund eines Sol/Gel Übergangs. Damit verbunden ist auch eine Abnahme der Schichtdicke auf 15 bis 3000  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise zwischen 20 und 2000  $\mu\text{m}$ , insbesondere zwischen 20 und 1500  $\mu\text{m}$ ; die Membran ist selbsttragend.

Die in der Polyphosphorsäureschicht gemäß Schritt B) vorliegenden intra- und intermolekularen Strukturen (Interpenetrierende Netzwerke IPN) führen in Schritt C) zu einer geordneten Membranbildung, welche für die besonderen Eigenschaften der gebildeten Membran verantwortlich zeichnet.

Die obere Temperaturgrenze der Behandlung gemäß Schritt D) beträgt in der Regel 150°C. Bei extrem kurzer Einwirkung von Feuchtigkeit, beispielsweise von überhitztem Dampf kann dieser Dampf auch heißer als 150°C sein. Wesentlich für die Temperaturobergrenze ist die Dauer der Behandlung.

Die partielle Hydrolyse (Schritt D) kann auch in Klimakammern erfolgen bei der unter definierter Feuchtigkeitseinwirkung die Hydrolyse gezielt gesteuert werden kann.

Hierbei kann die Feuchtigkeit durch die Temperatur bzw. Sättigung der kontaktierenden Umgebung beispielsweise Gase wie Luft, Stickstoff, Kohlendioxid oder andere geeignete Gase, oder Wasserdampf gezielt eingestellt werden. Die Behandlungsdauer ist abhängig von den vorstehend gewählten Parametern.

Weiterhin ist die Behandlungsdauer von den Membrandicken abhängig.

In der Regel beträgt die Behandlungsdauer zwischen wenigen Sekunden bis Minuten, beispielsweise unter Einwirkung von überhitztem Wasserdampf, oder bis hin zu ganzen Tagen, beispielsweise an der Luft bei Raumtemperatur und geringer relativer Luftfeuchtigkeit. Bevorzugt beträgt die Behandlungsdauer zwischen 10 Sekunden und 300 Stunden, insbesondere 1 Minute bis 200 Stunden.

Wird die partielle Hydrolyse bei Raumtemperatur (20°C) mit Umgebungsluft einer relativen Luftfeuchtigkeit von 40-80% durchgeführt beträgt die Behandlungsdauer zwischen 1 und 200 Stunden.

Die gemäß Schritt D) erhaltene Membran kann selbsttragend ausgebildet werden, d.h. sie kann vom Träger ohne Beschädigung gelöst und anschließend gegebenenfalls direkt weiterverarbeitet werden.

Über den Grad der Hydrolyse, d.h. die Dauer, Temperatur und Umgebungsfeuchtigkeit, ist die Konzentration an Phosphorsäure und damit die Leitfähigkeit der Polymermembran einstellbar. Die Konzentration der Phosphorsäure wird als Mol Säure pro Mol Wiederholungseinheit des Polymers angegeben. Durch das Verfahren umfassend die Schritte A) bis D) können Membranen mit einer besonders hohen Phosphorsäurekonzentration erhalten werden. Bevorzugt ist eine Konzentration (Mol Phosphorsäure bezogen auf eine Wiederholeinheit der Formel (I), beispielsweise Polybenzimidazol) zwischen 10 und 50, insbesondere zwischen 12 und 40. Derartig hohe Dotierungsgrade (Konzentrationen) sind durch Dotieren von Polyazolen mit kommerziell erhältlicher ortho-Phosphorsäure nur sehr schwierig bzw. gar nicht zugänglich.

In einer Variante des erfindungsgemäßen Verfahren kann die Herstellung der dotierten Polyazolfolien auch durch ein Verfahren erfolgen umfassend die Schritte

- 1) Umsetzung von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen

Diaminocarbonsäuren in der Schmelze bei Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 300°C,

- 2) Lösen des gemäß Schritt 1) erhaltenen festen Prä-Polymeren in Polyphosphorsäure,
- 3) Erwärmen der Lösung erhältlich gemäß Schritt 2) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 300°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung des gelösten Polyazol-Polymeren .
- 4) Bilden einer Membran unter Verwendung der Lösung des Polyazol-Polymeren gemäß Schritt 3) auf einem Träger und
- 5) Behandlung der in Schritt 4) gebildeten Membran bis diese selbsttragend ist.

Die unter den Punkten 1) bis 5) dargestellten Verfahrensschritten wurden zuvor für die Schritte A) bis D) näher erläutert, wobei hierauf, insbesondere im Hinblick auf bevorzugte Ausführungsformen, Bezug genommen wird.

Eine Membran, insbesondere eine Membran auf Basis von Polyazolen, kann durch Einwirken von Hitze in Gegenwart von Luftsauerstoff an der Oberfläche noch vernetzt werden. Diese Härtung der Membranoberfläche verbessert die Eigenschaften der Membran zusätzlich. Hierzu kann die Membran auf eine Temperatur von mindestens 150°C, vorzugsweise mindestens 200°C und besonders bevorzugt mindestens 250°C erwärmt werden. Die Sauerstoffkonzentration liegt bei diesem Verfahrensschritt üblich im Bereich von 5 bis 50 Vol.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Vol.-%, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Die Vernetzung kann auch durch Einwirken von IR bzw. NIR (IR = InfraRot, d. h. Licht mit einer Wellenlänge von mehr als 700 nm; NIR = Nahes IR, d. h. Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von ca. 700 bis 2000 nm bzw. einer Energie im Bereich von ca. 0.6 bis 1.75 eV) erfolgen. Eine weitere Methode ist die Bestrahlung mit  $\beta$ -Strahlen. Die Strahlungsdosis beträgt hierbei zwischen 5 und 200 kGy.

Je nach gewünschtem Vernetzungsgrad kann die Dauer der Vernetzungsreaktion in einem weiten Bereich liegen. Im Allgemeinen liegt diese Reaktionszeit im Bereich von 1 Sekunde bis 10 Stunden, vorzugsweise 1 Minute bis 1 Stunde, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Besonders bevorzugte Polymermembranen zeigen eine hohe Leistung. Diese begründet sich insbesondere durch eine verbesserte Protonenleitfähigkeit. Diese beträgt bei Temperaturen von 120°C mindestens 1 mS/cm, vorzugsweise mindestens 2 mS/cm, insbesondere mindestens 5 mS/cm. Diese Werte werden hierbei ohne Befeuchtung erzielt.

Die spezifische Leitfähigkeit wird mittels Impedanzspektroskopie in einer 4-Pol-Anordnung im potentiostatischen Modus und unter Verwendung von Platinelektroden (Draht, 0,25 mm Durchmesser) gemessen. Der Abstand zwischen den stromabnehmenden Elektroden beträgt 2 cm. Das erhaltene Spektrum wird mit einem einfachen Modell bestehend aus einer parallelen Anordnung eines ohm'schen Widerstandes und einer Kapazität ausgewertet. Der Probenquerschnitt der phosphorsäuredotierten Membran wird unmittelbar vor der Probenmontage gemessen. Zur Messung der Temperaturabhängigkeit wird die Messzelle in einem Ofen auf die gewünschte Temperatur gebracht und über eine in unmittelbarer Probennähe positioniertes Pt-100 Thermoelement geregelt. Nach Erreichen der Temperatur wird die Probe vor dem Start der Messung 10 Minuten auf dieser Temperatur gehalten.

#### Gasdiffusionsschicht

Die erfindungsgemäße Membran-Elektroden-Einheit weist zwei Gasdiffusionsschichten auf, die durch die Polymer-Elektrolytmembran getrennt sind. Üblich werden hierfür flächige, elektrisch leitende und säureresistente Gebilde eingesetzt. Zu diesen gehören beispielsweise Graphitfaser-Papiere, Kohlefaser-Papiere, Graphitgewebe und/oder Papiere, die durch Zugabe von Ruß leitfähig gemacht wurden. Durch diese Schichten wird eine feine Verteilung der Gas- und/oder Flüssigkeitsströme erzielt. Geeignete Materialien sind der Fachwelt hinreichend bekannt.

Diese Schicht weist im Allgemeinen eine Dicke im Bereich von 80µm bis 2000µm, insbesondere 100µm bis 1000µm und besonders bevorzugt 150µm bis 500µm auf.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform kann mindestens eine der Gasdiffusionsschichten aus einem kompressiblen Material bestehen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist ein kompressibles Material durch die Eigenschaft gekennzeichnet, daß die Gasdiffusionsschicht ohne Verlust ihrer Integrität durch Druck auf die Hälfte, insbesondere auf ein Drittel ihrer ursprünglichen Dicke gepreßt werden kann.

Diese Eigenschaft weisen im Allgemeinen Gasdiffusionsschicht aus Graphitgewebe und/oder Graphitpapiere, das durch Zugabe von Ruß leitfähig gemacht wurde, auf. Üblicherweise werden die Gasdiffusionsschichten auch die Zusatz von weiteren Materialien hinsichtlich ihrer Hydrophobizität und Massetransporteigenschaften optimiert. In diesem Zusammenhang werden die Gasdiffusionsschichten mit fluorierten oder teil-fuorierten Materialien, beispielsweise PTFE, ausgerüstet.

### Katalysatorschicht

Die Katalysatorschicht oder Katalysatorschichten enthält oder enthalten katalytisch aktive Substanzen. Zu diesen gehören unter anderem Edelmetalle der Platingruppe, d.h. Pt, Pd, Ir, Rh, Os, Ru, oder auch die Edelmetalle Au und Ag. Desweiteren können auch Legierungen aller vorgenannten Metalle eingesetzt werden. Weiterhin kann mindestens eine Katalysatorschicht Legierungen der Platingruppenelemente mit unedlen Metallen wie zum Beispiel Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Zr, Ti, Ga, V usw. enthalten. Darüberhinaus können auch die Oxide der vorgenannten Edelmetalle und/oder Nicht-Edelmetalle eingesetzt werden.

Die katalytisch aktiven Partikel, die die zuvor genannten Substanzen umfassen, können als Metallpulver, sogenanntes schwarzes Edelmetall, insbesondere Platin und/oder Platinlegierungen, eingesetzt werden. Derartige Partikel weisen im allgemeinen eine Größe im Bereich von 5 nm bis 200 nm, vorzugsweise im Bereich von 7 nm bis 100 nm auf. Auch sogenannte Nanopartikel finden Anwendung.

Darüber hinaus können die Metalle auch auf einem Trägermaterial eingesetzt werden. Vorzugsweise umfasst dieser Träger Kohlenstoff, der insbesondere in Form von Ruß, Graphit oder graphitisierter Ruß, eingesetzt werden kann. Weiterhin können auch elektrisch leitfähige Metalloxide, wie zum Beispiel  $\text{SnO}_x$ ,  $\text{TiO}_x$ , oder Phosphate, wie z.B.  $\text{FePO}_x$ ,  $\text{NbPO}_x$ ,  $\text{Zr}_y(\text{PO}_x)_z$  als Trägermaterial verwendet werden. Hierbei kennzeichnen die Indices x, y und z den Sauerstoff bzw. Metallgehalt der einzelnen Verbindungen, die in einem bekannten Bereich liegen können, da die Übergangsmetalle unterschiedliche Oxidationsstufen einnehmen können.

Der Gehalt dieser geträgerten Metall-Partikel, bezogen auf das Gesamtgewicht der Metall-Träger-Verbindung, liegt im allgemeinen im Bereich von 1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 10 bis 50 Gew.-%, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll. Die Partikelgröße des Trägers, insbesondere die Größe der Kohlenstoffpartikel, liegt vorzugsweise im Bereich von 20 bis 1000 nm, insbesondere 30 bis 100 nm. Die Größe der sich hierauf befindlichen Metallpartikel liegt vorzugsweise im Bereich von 1 bis 20 nm, insbesondere 1 bis 10 nm und besonders bevorzugt 2 bis 6 nm.

Die Größen der unterschiedlichen Partikel stellen Mittelwerte dar und können über Transmissionselektronenmikroskopie oder Pulver-Röntgendiffraktometrie bestimmt werden.

Die zuvor dargelegten katalytisch aktiven Partikel können im Allgemeinen

kommerziell erhalten werden.

Neben den bereits kommerziell erhältlichen Katalysatoren bzw. Katalysatorpartikeln können auch Katalysator-Nanopartikel aus platinhaltigen Legierungen, insbesondere auf Basis von Pt, Co und Cu bzw. Pt, Ni und Cu eingesetzt werden, bei denen die Partikel in der äußeren Schale einen höheren Pt-Gehalt aufweisen als im Kern. Derartige Partikel wurden von P. Strasser et al. In der Angewandten Chemie 2007 beschrieben.

Des Weiteren kann die katalytisch aktive Schicht übliche Additive enthalten. Hierzu gehören unter anderem Fluorpolymere wie z.B. Polytetrafluorethylen (PTFE), protonenleitende Ionomere und oberflächenaktive Substanzen.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Gewichtsverhältnis von Fluorpolymer zu Katalysatormaterial, umfassend mindestens ein Edelmetall und gegebenenfalls ein oder mehrere Trägermaterialien, größer als 0,1, wobei dieses Verhältnis vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 0,6 liegt.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die Katalysatorschicht eine Dicke im Bereich von 1 bis 1000  $\mu\text{m}$ , insbesondere von 5 bis 500, vorzugsweise von 10 bis 300  $\mu\text{m}$  auf. Dieser Wert stellt einen Mittelwert dar, der durch Messung der Schichtdicke im Querschnitt von Aufnahmen bestimmt werden kann, die mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) erhalten werden können.

Nach einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt der Edelmetallgehalt der Katalysatorschicht 0,1 bis 10,0  $\text{mg}/\text{cm}^2$ , vorzugsweise 0,3 bis 6,0  $\text{mg}/\text{cm}^2$  und besonders bevorzugt 0,3 bis 3,0  $\text{mg}/\text{cm}^2$ . Diese Werte können durch Elementaranalyse einer flächigen Probe bestimmt werden.

Die Katalysatorschicht ist im Allgemeinen nicht selbsttragend sondern wird üblich auf die Gasdiffusionsschicht und/oder die Membran aufgebracht. Hierbei kann ein Teil der Katalysatorschicht beispielsweise in die Gasdiffusionsschicht und/oder die Membran diffundieren, wodurch sich Übergangsschichten bilden. Dies kann auch dazu führen, dass die Katalysatorschicht als Teil der Gasdiffusionsschicht aufgefasst werden kann. Die Dicke der Katalysatorschicht ergibt sich aus der Messung der Dicke der Schicht, auf die die Katalysatorschicht aufgebracht wurde, beispielsweise die Gasdiffusionsschicht oder die Membran, wobei diese Messung die Summe der Katalysatorschicht und der entsprechenden Schicht ergibt, beispielsweise die Summe aus Gasdiffusionsschicht und Katalysatorschicht. Die Katalysatorschichten besitzen vorzugsweise Gradienten, d.h. der Gehalt an Edelmetall nimmt zur

Membran hin zu, während der Gehalt an hydrophoben Materialien sich umgekehrt verhält.

Für weitere Informationen über Membran-Elektroden-Einheiten wird auf die Fachliteratur, insbesondere auf die Patentanmeldungen WO 01/18894 A2, DE 195 09 748, DE 195 09 749, WO 00/26982, WO 92/15121 und DE 197 57 492 verwiesen. Die in den vorstehend genannten Literaturstellen enthaltene Offenbarung hinsichtlich des Aufbaues und der Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten, sowie der zu wählenden Elektroden, Gasdiffusionslagen und Katalysatoren ist auch Bestandteil der Beschreibung.

### Dichtungen

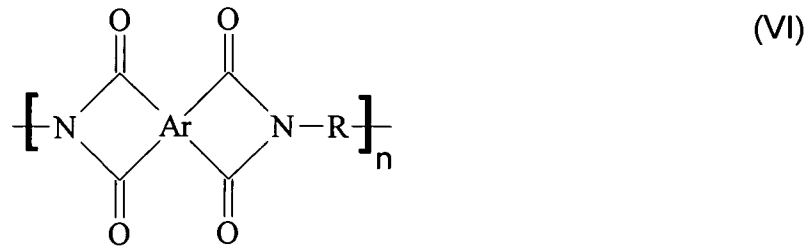
Zur besseren Handhabung und zur Vermeidung von Undichtigkeiten zwischen der Gasdiffusionsschicht/Elektrode und der protonenleitenden Polymer-Elektrolyt-Membran bzw. Matrix können Dichtungen verwendet werden.

Diese Dichtungen werden bevorzugt aus schmelzbaren Polymeren gebildet, die der Klasse der Fluorpolymere, wie beispielsweise Poly(tetrafluorethylen-co-hexafluorpropylen) FEP, Polyvinylidenfluorid PVDF, Perfluoralkoxypolymer PFA, Poly(tetrafluorethylen-co-perfluoro(methylvinylether)) MFA angehören. Diese Polymere sind vielfach kommerziell beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen Hostafon®, Hyflon®, Teflon®, Dyneon® und Nowoflon® erhältlich.

Des Weiteren können die Dichtungsmaterialien auch aus Polyphenylenen, Phenolharzen, Phenoxy-Harzen, Polysulfidether, Polyphenylensulfid, Polyethersulfone, Polyimine, Polyetherimine, Polyazole, Polybenzimidazole, Polybenzoxazole, Polybenzthiazole, Polybenzoxadiazole, Polybenztriazole, Polyphosphazene, Polyetherketone, Polyketone, Polyetheretherketone, Polyetherketonketone, Polyphenylenamide, Polyphenyleneoxide und Mischungen von zwei oder mehr dieser Polymere hergestellt werden.

Neben den vorstehend genannten Materialien können auch Dichtungsmaterialien auf Basis von Polyimiden eingesetzt werden. Zur Klasse der Polymeren auf Basis von Polyimiden gehören auch Polymere, die neben Imid- auch Amid- (Polyamidimide), Ester- (Polyesterimide) u. Ether-Gruppen (Polyetherimide) als Bestandteile der Hauptkette enthalten.

Bevorzugte Polyimide weisen wiederkehrende Einheiten der Formel (VI) auf,



worin der Rest Ar die zuvor genannte Bedeutung hat und der Rest R eine Alkylgruppe oder eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatome darstellt. Bevorzugt stellt der Rest R eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe dar, die sich von Benzol, Naphthalin, Biphenyl, Diphenylether, Diphenylketon, Diphenylmethan, Diphenyldimethylmethan, Bisphenon, Diphenylsulfon, Chinolin, Pyridin, Bipyridin, Anthracen, Thiadiazol und Phenanthren, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ableiten. Der Index n deutet an, daß die wiederkehrenden Einheiten Teil von Polymeren darstellen.

Derartige Polyimide sind kommerziell unter den Handelsnamen ®Kapton, ®Vespel, ®Toray und ®Pyralin von DuPont sowie ®Ultem von GE Plastics und ®Upilex von Ube Industries erhältlich.

Die Dicke der Dichtungen liegt vorzugsweise im Bereich von 5 µm bis 1000 µm, insbesondere 10 µm bis 500 µm und besonders bevorzugt 25 µm bis 100 µm.

Die Dichtungen können auch mehrschichtig aufgebaut werden. In dieser Ausführungsform werden verschiedene Schichten unter Verwendung von geeigneten Polymeren miteinander verbunden werden, wobei insbesondere Fluorpolymere gut geeignet sind eine entsprechende Verbindung herzustellen. Geeignete Fluorpolymere sind in der Fachwelt bekannt. Hierzu gehören unter anderem Polyfluortetraethylen (PTFE) und Poly(tetrafluorethylen-co-hexafluorpropylen) (FEP). Die sich auf den zuvor beschriebenen Dichtungsschichten befindliche Schicht aus Fluorpolymeren weist im Allgemeinen eine Dicke von mindestens 0,5 µm, insbesondere von mindestens 2,5 µm auf. Diese Schicht kann zwischen der Polymer-Elektrolyt-Membran und der Polyimid-Schicht vorgesehen sein. Des Weiteren kann die Schicht auch auf der von der Polymer-Elektrolyt-Membran abgewandten Seite aufgebracht sein. Darüber hinaus können beide Oberflächen der Polyimid-Schicht mit einer Schicht aus Fluorpolymeren versehen sein. Hierdurch kann die Langzeitstabilität der MEEs verbessert werden.

Mit Fluorpolymeren versehene Polyimid-Folien, die erfindungsgemäß verwendet werden können, sind kommerziell unter dem Handelsnamen ®Kapton FN von DuPont erhältlich.

Die vorstehend beschriebenen Dichtungen bzw. Dichtungsmaterialien können auch zwischen der Gasdiffusionsschicht und der Bipolarplatte eingesetzt werden, so dass mindestens ein Dichtungsrahmen mit den elektrisch leitenden Separator- bzw. Bipolarplatten in Kontakt steht.

#### Bipolarplatten

Die Bipolarplatten oder auch Separatorplatten sind typischerweise mit Strömungsfeldrinnen auf den den Gasdiffusionsschichten zugewandten Seiten versehen sind, um die Verteilung von Reaktantenfluiden zu ermöglichen. Die Separator- bzw. Bipolarplatten werden üblich aus Graphit oder aus leitfähigem, wärmebeständigem Kunststoff gefertigt. Weiterhin werden üblicherweise Kohlenstoff-Composites, leitfähige Keramiken, oder metallische Materialien verwendet. Diese Aufzählung gibt nur Beispiele und ist nicht limitierend.

Die Dicke der Bipolarplatten liegt bevorzugt im Bereich von 0.2 bis 10mm, insbesondere im Bereich von 0.2 bis 5 und besonders bevorzugt im Bereich von 0.2 bis 3mm auf. Der spezifische Widerstand der Bipolarplatten ist typischerweise kleiner 1000  $\mu\text{Ohm}\cdot\text{m}$

Die Herstellung von erfindungsgemäßen Membran-Elektroden-Einheit ist dem Fachmann offensichtlich. Im Allgemeinen werden die verschiedenen Bestandteile der Membran-Elektroden-Einheit übereinandergelegt und durch Druck und Temperatur miteinander verbunden. Im Allgemeinen wird bei einer Temperatur im Bereich von 10 bis 300°C, insbesondere 20°C bis 200° und mit einem Druck im Bereich von 1 bis 1000 bar, insbesondere von 3 bis 300 bar laminiert. Hierbei wird üblich eine Vorkehrung getroffen, die eine Beschädigung der Membran im inneren Bereich verhindert. Beispielsweise kann hierfür ein shim, d.h. ein Abstandsstück eingesetzt werden.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung kann hierbei die Herstellung der MEAs vorzugsweise kontinuierlich erfolgen.

Die fertige Membran-Elektroden-Einheit (MEE) ist nach dem Abkühlen betriebsbereit und kann – mit Bipolarplatten versehen – in einer Brennstoffzelle verwendet werden.

Zum Betrieb der Brennstoffzelle werden – über die in den Bipolarplatten vorhandenen Gaskanäle – die gasförmigen Brennstoffe zugeführt.

Auf der Anodenseite wird ein wasserstoffhaltiges Gas zugeführt. Bei dem wasserstoffhaltigen Gas kann es sich um reinen Wasserstoff handeln oder um ein Wasserstoff enthaltendes Gas, insbesondere sogenannte Reformate, d.h. Gase die in einem vorgeschalteten Reformierungsschritt aus Kohlenwasserstoffen hergestellt werden. Das wasserstoffhaltige Gas enthält typischerweise mindestens 20 Vol-% Wasserstoff

Die Zuführung des wasserstoffhaltigen Gases auf der Anodenseite erfolgt idealerweise drucklos mit Flussraten, die sich im Bereich eines maximal zweifachen stöchiometrischen Überschusses befinden. Es ist jedoch auch möglich die Zuführung des wasserstoffhaltigen Gases bis zu einem Überdruck von 4 bar zu betreiben.

Insofern als protonenleitende Polymerelektrolytmembran oder Polymerelektrolytmatrix eingesetzt werden, die auf dem Grotthus-Mechanismus Protonen leitet, kann die Brennstoffzelle auch bei Temperaturen oberhalb 100°C und insbesondere ohne Befeuchtung des Brennergases betrieben werden.

Höhere Betriebstemperaturen, insbesondere oberhalb 120 °C, erlauben den Einsatz von reinen Platinkatalysatoren, d.h. ohne einen weiteren Legierungsbestandteil, eine hohe Toleranz gegen Kohlenmonoxid aufweisen. Somit ist der Betrieb mit Reformaten möglich. Bei Temperaturen von 160 °C kann z.B. mehr als 1 Vol-% CO im Brenngas enthalten sein, ohne daß dies zu einer merklichen Reduktion der Leistung der Brennstoffzelle führt.

Insofern die protonenleitende Polymerelektrolytmembran oder Polymerelektrolytmatrix auf dem Grotthus-Mechanismus beruhend Protonen leitet, insbesondere jedoch bei Einsatz von basischen Polymeren, besonders bevorzugt auf Basis von Polyazolen, die Säuren bzw. säurehaltige Verbindungen enthalten, kann das wasserstoffhaltige Gas bis zu 5 Vol-% CO aufweisen.

Auf der Kathodenseite wird ein Gasgemisch, welches zumindest Sauerstoff und Stickstoff aufweist, zugeführt. Dieses Gasgemisch wirkt als Oxidanz. Neben nicht-natürlich vorkommenden, d.h. synthetischen Gasgemischen aus Sauerstoff und Stickstoff wird Luft als Gasgemisch bevorzugt.

Die Zuführung des Gasgemisch, welches zumindest Sauerstoff und Stickstoff aufweist, auf der Kathodenseite erfolgt idealerweise drucklos mit Flussraten, die sich im Bereich eines maximal 5 fachen stöchiometrischen Überschusses befinden. Es ist jedoch auch möglich die Zuführung des Gasgemisches, welches zumindest Sauerstoff und Stickstoff aufweist, bis zu einem Überdruck von 4 bar zu betreiben

Die kontrollierte Abschaltung der Brennstoffzelle gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt durch Unterbrechung der Gaszufuhr auf der Kathodenseite. Bevorzugt wird die Gaszuführung auf der Kathodenseite gegenüber der Umgebung verschlossen. Bei unterbrochener Gaszufuhr auf der Kathodenseite wird auf der Anodenseite weiterhin wasserstoffhaltiges Gas zugeführt und für kurze Zeit ein kleiner Strom gezogen, so dass der auf der Kathodenseite vorhandene Sauerstoff verbraucht wird bis die Sauerstoffkonzentration an der Kathodenseite der Brennstoffzelle auf eine Konzentration von 5 Vol-% und weniger, bevorzugt von 3 Vol-% und weniger, insbesondere von 1 Vol-% und weniger, absinkt.

Ist die Sauerstoffkonzentration an der Kathodenseite der Brennstoffzelle auf unter 5 Vol-% und weniger, bevorzugt von 3 Vol-% und weniger, insbesondere von 1 Vol-% und weniger, abgesunken, kann die Brennstoffzelle abgeschaltet werden und die Zufuhr des wasserstoffhaltigen Gases auf der Anodenseite unterbrochen werden. Bevorzugt wird die Gaszuführung auf der Anodenseite gegenüber der Umgebung verschlossen. Der auf der Kathodenseite verbliebene Stickstoff kann auch zur Spülung der Anodenseite verwendet werden.

Anschließend wird die Brennstoffzelle problemlos auf Raumtemperatur und darunter abgekühlt. Nach erneuter Inbetriebnahme wurde überraschend festgestellt, dass die Brennstoffzelle keinen bzw. nur einen sehr geringen irreversiblen Leistungsverlust bzw. Performanceverlust erlitten hat. Somit verlängert sich die Lebensdauer der Brennstoffzelle erheblich.

Die mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens betriebenen Brennstoffzellen zeigen eine sehr hohe Langzeitstabilität, insbesondere bei nicht-kontinuierlichem Betrieb.

#### **Beispiel 1:**

Dieses Beispiel dient als Referenz.

Eine 50cm<sup>2</sup> Brennstoffzelle wird bei T=180°C und p=1bar<sub>a</sub> betrieben. Als Anodengas dient synthetisches Reformat mit einer Zusammensetzung von 70%H<sub>2</sub>, 2%CO und 28%CO<sub>2</sub>. Als Kathodengas dient Luft. Die Brennstoffzelle setzt sich aus einer Membran-Elektroden-Einheit und Flussfeldplatten zusammen. Die Membranelektrodeneneinheit besteht aus einem Verbund einer Membran aus

Polybenzimidazol und Phosphorsäure und zweier Pt-Katalysatorhaltigen Elektroden, welche auf den gegenüberliegenden Seiten der Membran auflaminiert wurden. Die beiden Elektroden enthalten außerdem Gasdiffusionslagen. Die Membran-Elektroden-Einheit wird in einer Brennstoffzelle zwischen zwei Flussfeldplatten betrieben, wobei die Gasverteilung innerhalb der Flussfeldplatte durch gefräste Kanäle stattfindet.

Die Brennstoffzelle wird im folgenden Zyklus betrieben:

- 6h bei  $0.2\text{W}/\text{cm}^2$  bei  $180^\circ\text{C}$ .
- Zellbetrieb wird gestoppt, das bedeutet der Strom wird auf  $0\text{A}$  gesetzt.
- Gaszufuhr wird gestoppt, d.h. die Anoden- und Kathodenflüsse werden auf Null gesetzt.
- Abkühlung der Zelle auf ca.  $60^\circ\text{C}$
- Wiederaufheizen der Zelle: ab  $120^\circ\text{C}$  Start der Gaszufuhr
- Wiederaufheizen der Zelle: ab  $160^\circ\text{C}$  Lasteinstellung auf  $0.2\text{W}/\text{cm}^2$
- 6 h Zellbetrieb bei  $180^\circ\text{C}$  und  $0.2\text{W}/\text{cm}^2$

### Beispiel 2:

Dieses Beispiel beschreibt einen erfindungsgemässen Betrieb einer Brennstoffzelle. Eine  $50\text{cm}^2$  Brennstoffzelle wird bei  $T=180^\circ\text{C}$  und  $1\text{bar}_a$  betrieben. Als Anodengas dient synthetisches Reformat mit einer Zusammensetzung von  $70\%\text{H}_2$ ,  $2\%\text{CO}$  und  $28\%\text{CO}_2$ . Als Kathodengas dient Luft. Die Brennstoffzelle setzt sich aus einer Membran-Elektroden-Einheit und Flussfeldplatten zusammen. Vor dem Gas-Einlass der Kathode wird ein Ventil 1 angebracht. Hinter dem Gas-Auslass der Kathode wird ein Ventil 2 angebracht. Beide Ventile können nach Bedarf geöffnet und geschlossen werden.

Die Membranelektrodeneneinheit besteht aus einem Verbund einer Membran aus Polybenzimidazol und Phosphorsäure und zweier Pt-Katalysatorhaltigen Elektroden, welche auf den gegenüberliegenden Seiten der Membran auflaminiert wurden. Die beiden Elektroden enthalten außerdem Gasdiffusionslagen. Die Membran-Elektroden-Einheit wird in einer Brennstoffzelle zwischen zwei Flussfeldplatten betrieben, wobei die Gasverteilung innerhalb der Flussfeldplatte durch gefräste Kanäle stattfindet. Das Gas-Volumen zwischen geschlossenem Ventil 1 und geschlossenem Ventil 2 beträgt  $12.1\text{ NmL}$ .

Die Brennstoffzelle wird im folgenden Zyklus betrieben:

- 6h bei  $0.2\text{W}/\text{cm}^2$  bei  $180^\circ\text{C}$ .
- Der Zellstrom wird auf  $10\text{mA}/\text{cm}^2$  gesetzt, Ventil 1 und im Anschluss Ventil 2 geschlossen. Der Strom von  $10\text{mA}/\text{cm}^2$  wird für  $85\text{s}$  gehalten. Unter

Berücksichtigung von Faraday's Gesetz werden in dieser Zeit 99,4% des vorhandenen Kathodensauerstoffs verbraucht.

- Der Strom wird auf 0 gesetzt und der Anodengasfluss gestoppt.
- Abkühlung der Zelle auf ca. 60°C
- Wiederaufheizen der Zelle: ab 120°C Start der Gaszufuhr auf Anodenseite.
- Öffnen von Ventil 2 und Ventil 1 bei Start der Luftzufuhr.
- Wiederaufheizen der Zelle: ab 160°C Lasteinstellung auf 0.2W/cm<sup>2</sup>
- 6 h Zellbetrieb bei 180°C und 0.2W/cm<sup>2</sup>

Die Figur zeigt einen Vergleich der Zellspannung bei 0.2W/cm<sup>2</sup> der Zelle 1 und 2 als Funktion der Anzahl der Start-Stop-Zyklen. Die Degradationsraten der Zellen werden ermittelt aus der Steigung einer linearen Regressionsgerade durch die Datenpunkte. Die Degradationsrate wird demzufolge als Spannungsverlust pro Start-Stop-Zyklus angegeben. Die Ergebnisse der beiden Beispiele sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Es ist deutlich zu sehen, dass Zelle 2 mit einem erfindungsgemässen Betrieb, indem der Sauerstoff-Partialdruck auf der Kathodenseite beim Abschalten auf 0,6 Vol% reduziert wurde, eine 3mal kleinere Degradationsrate zeigt als Referenz-Zelle 1.

Tabelle 1:

| Beispiel | Beschreibung                                     | Degradationsrate<br>[V/Zyklus] (Steigung der<br>Regressionsgeraden) |
|----------|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Zelle 1  | Referenz                                         | -0,9                                                                |
| Zelle 2  | erfindungsgemässen<br>Betrieb (siehe Beispiel 1) | -0,3                                                                |

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Betrieb einer Brennstoffzelle enthaltend
  - (i) eine protonenleitende Polymerelektrolytmembran oder Polymerelektrolytmatrix,
  - (ii) mindestens eine Katalysatorschicht, die sich auf beiden Seiten der protonenleitende Polymerelektrolytmembran oder Polymerelektrolytmatrix befindet,
  - (iii) mindestens eine elektrisch leitfähige Gasdiffusionsschicht, die sich auf den beiden abgewandten Seiten der Katalysatorschicht befindet,
  - (iv) mindesten eine Bipolarplatte, die sich auf den beiden abgewandten Seiten der Gasdiffusionsschicht befindet,umfassend die folgenden Schritte:
  - a) Zuführen eines Wasserstoffhaltigen Gases mittels der in der Bipolarplatte vorhandenen Gaskanäle durch die Gasdiffusionsschicht zur Katalysatorschicht auf der Anodenseite,
  - b) Zuführen eines Gasgemisches enthaltend Sauerstoff und Stickstoff mittels der in der Bipolarplatte vorhandenen Gaskanäle durch die Gasdiffusionsschicht zur Katalysatorschicht auf der Kathodenseite,
  - c) Erzeugen von Protonen an der Katalysatorschicht auf der Anodenseite,
  - d) Diffusion der erzeugten Protonen durch die protonenleitende Polymerelektrolytmembran oder Polymerelektrolytmatrix,
  - e) Reaktion der Protonen mit dem kathodenseitig zugeführten sauerstoffhaltigen Gas,
  - f) Abgreifen des gebildeten Spannungspotentials über die anodenseitige und kathodenseitige Bipolarplatte,dadurch gekennzeichnet, dass zum Abschalten der Brennstoffzelle die Zufuhr des Gasgemisches, welches Sauerstoff und Stickstoff enthält, unterbrochen wird und der an der Kathode vorliegende Sauerstoff durch Umsetzung mit den vorhandenen Protonen abreagiert und der Restsauerstoffgehalt an der Kathodenseite der Brennstoffzelle auf eine Konzentration von 5 Vol-% und weniger, bevorzugt von 3 Vol-% und weniger, insbesondere von 1 Vol-% und weniger, abgesenkt wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die protonenleitende Polymerelektrolytmembran Materialien umfasst, bei denen das Polymer mindestens eine kovalent gebundene Säure aufweist oder bei denen das Polymer mit einer Säure dotiert ist.

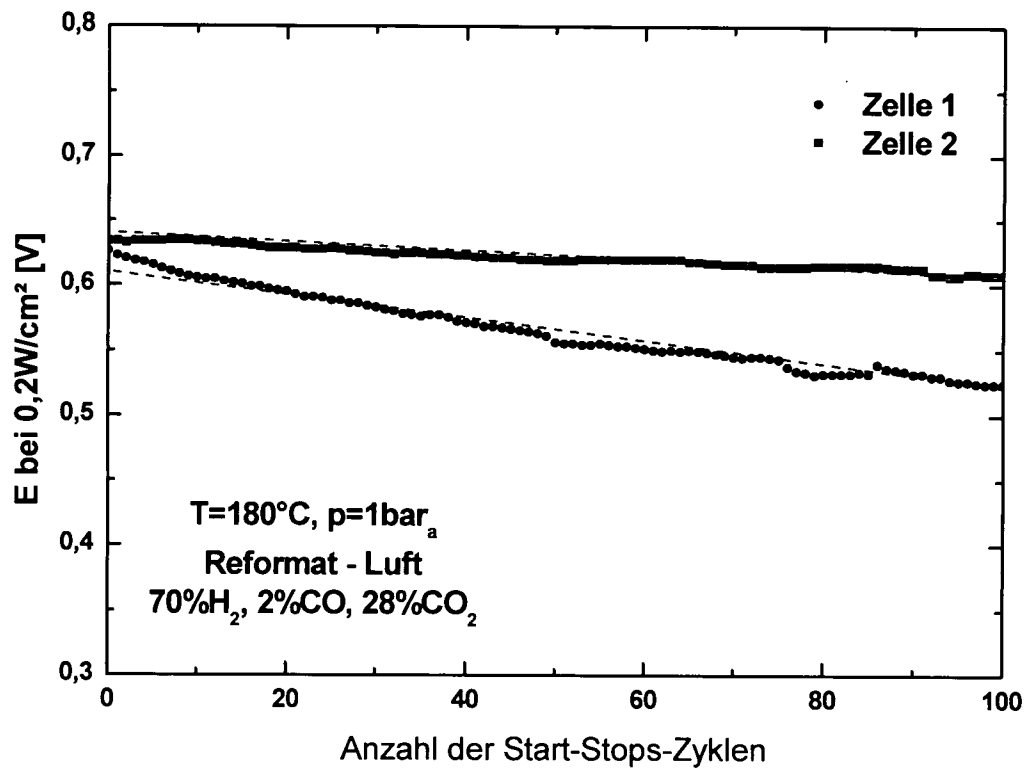
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die protonenleitende Polymerelektrolytmatrix mindestens ein basisches Polymer und mindestens eine Säure umfasst.
4. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die protonenleitende Polymerelektrolytmembran oder Polymerelektrolytmatrix ein Blend aus mindestens zwei unterschiedlichen Polymeren ist.
5. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Brennstoffzelle eine protonenleitende Polymerelektrolytmembran oder protonenleitende Polymerelektrolytmatrix aufweist, die mindestens ein basisches Polymer und mindestens eine Säure umfasst, und bei Temperaturen oberhalb 100°C ohne zusätzliche Befeuchtung des wasserstoffhaltigen Gases betrieben wird.
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, die Brennstoffzelle bei Temperaturen oberhalb 120°C betrieben wird.
7. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem wasserstoffhaltigen Gas um reinen Wasserstoff oder um ein Gas handelt, das mindestens 20% Vol-% Wasserstoff aufweist.
8. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem wasserstoffhaltigen Gas um ein Reformat handelt, das bei einem vorgeschalteten Reformierungsschritt aus Kohlenwasserstoffen hergestellt wird.
9. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Zuführung des wasserstoffhaltigen Gases vorzugsweise drucklos erfolgt und die Flussraten sich maximal in einem Bereich des zweifachen stöchiometrischen Überschusses befinden.
10. Verfahren gemäß Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass das wasserstoffhaltige Gas bis 5 Vol-% CO aufweist.
11. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Gasgemisch enthaltend Sauerstoff und

Stickstoff um ein synthetisches Gasgemische aus Sauerstoff und Stickstoff oder um Luft handelt.

12. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Zuführung des Gasgemisch, welches zumindest Sauerstoff und Stickstoff aufweist, auf der Kathodenseite vorzugsweise drucklos erfolgt und die Flussraten sich im Bereich eines maximal 5 fachen stöchiometrischen Überschusses befinden
13. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass zur Abschaltung der Brennstoffzelle die Zufuhr des Gasgemisches, welches Sauerstoff und Stickstoff enthält, unterbrochen wird und Gaszuführung auf der Kathodenseite gegenüber der Umgebung verschlossen wird.
14. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass zur Abschaltung der Brennstoffzelle die Zufuhr des Gasgemisches, welches Sauerstoff und Stickstoff enthält, unterbrochen wird und auf der Anodenseite weiterhin wasserstoffhaltiges Gas zugeführt wird.
15. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass während der Abschaltung der Brennstoffzelle ein Strom gezogen wird, bis die Brennstoffzellenspannung absinkt.
16. Verfahren gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass auf der Anodenseite wasserstoffhaltiges Gas zugeführt wird, bis der Restsauerstoffgehalt die gewünschte Konzentration erreicht hat.
17. Verfahren gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass anschließend die Gaszuführung auf der Anodenseite gegenüber der Umgebung verschlossen wird.
18. Verfahren gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass der auf der Kathodenseite verbliebene Stickstoff zur Spülung der Anodenseite verwendet wird.

1 / 1

Figur



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2009/002585

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01M8/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                    | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | US 2004/001980 A1 (BALLIET RYAN J [US] ET AL) 1 January 2004 (2004-01-01)                                             | 1,7,8,<br>11,13-17    |
| Y         | paragraphs [0001] - [0007], [0019] - [0043]; figure 1                                                                 | 2-6,9,<br>10,12,18    |
| X         | WO 2007/090284 A (HYDROGENICS CORP [CA]; JOOS NATHANIEL [CA]; BURANY STEPHEN JOSEPH [CA]) 16 August 2007 (2007-08-16) | 1,8,11,<br>13-16      |
| Y         | paragraphs [0002], [0010] - [0013], [0024] - [0072]; figures 1-3                                                      | 2-6,9,<br>10,12       |
| X         | DE 100 59 393 A1 (SIEMENS AG [DE]) 20 June 2002 (2002-06-20)                                                          | 1,7,11,<br>13-17      |
| Y         | paragraphs [0001] - [0012], [0021] - [0033]                                                                           | 2-6,9,<br>10,12       |
|           | -----<br>-/--                                                                                                         |                       |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 Juli 2009

Date of mailing of the international search report

15/07/2009

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Panitz, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/002585

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                            | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | EP 1 523 053 A (DANISH POWER SYSTEMS APS [DK]) 13 April 2005 (2005-04-13)<br>paragraphs [0001] - [0022], [0028] - [0050], [0081] - [0084], [0090] - [0092]; figure 5<br>----- | 2-6, 9, 10, 12        |
| A         | US 2007/122664 A1 (SPARE BRADLEY L [US]) 31 May 2007 (2007-05-31)<br>paragraphs [0003] - [0005]                                                                               | 1-17                  |
| Y         | paragraphs [0014], [0015], [0021], [0031] - [0034]<br>-----                                                                                                                   | 18                    |
| P, X      | EP 2 026 396 A (NISSAN MOTOR [JP]) 18 February 2009 (2009-02-18)<br>paragraphs [0001] - [0041]; figures 1-3<br>-----                                                          | 1, 11, 13-17          |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/002585

| Patent document<br>cited in search report |    | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)                              | Publication<br>date                    |
|-------------------------------------------|----|---------------------|---------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| US 2004001980                             | A1 | 01-01-2004          | AU 2003245654 A1<br>JP 2005531123 T<br>WO 2004004057 A1 | 19-01-2004<br>13-10-2005<br>08-01-2004 |
| WO 2007090284                             | A  | 16-08-2007          | CA 2634157 A1<br>EP 1987556 A1                          | 16-08-2007<br>05-11-2008               |
| DE 10059393                               | A1 | 20-06-2002          | WO 0245247 A2<br>EP 1338068 A2                          | 06-06-2002<br>27-08-2003               |
| EP 1523053                                | A  | 13-04-2005          | NONE                                                    |                                        |
| US 2007122664                             | A1 | 31-05-2007          | NONE                                                    |                                        |
| EP 2026396                                | A  | 18-02-2009          | CA 2635707 A1<br>JP 2009037770 A<br>US 2009035630 A1    | 31-01-2009<br>19-02-2009<br>05-02-2009 |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/002585

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
INV. H01M8/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
H01M

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                     | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| X          | US 2004/001980 A1 (BALLIET RYAN J [US] ET AL) 1. Januar 2004 (2004-01-01)                                              | 1,7,8,<br>11,13-17 |
| Y          | Absätze [0001] - [0007], [0019] - [0043];<br>Abbildung 1                                                               | 2-6,9,<br>10,12,18 |
| X          | WO 2007/090284 A (HYDROGENICS CORP [CA]; JOOS NATHANIEL [CA]; BURANY STEPHEN JOSEPH [CA]) 16. August 2007 (2007-08-16) | 1,8,11,<br>13-16   |
| Y          | Absätze [0002], [0010] - [0013], [0024] - [0072]; Abbildungen 1-3                                                      | 2-6,9,<br>10,12    |
| X          | DE 100 59 393 A1 (SIEMENS AG [DE])<br>20. Juni 2002 (2002-06-20)                                                       | 1,7,11,<br>13-17   |
| Y          | Absätze [0001] - [0012], [0021] - [0033]                                                                               | 2-6,9,<br>10,12    |
|            | -----<br>-/--                                                                                                          |                    |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Juli 2009

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15/07/2009

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Panitz, J

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/002585

**C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                                                                | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| Y          | EP 1 523 053 A (DANISH POWER SYSTEMS APS [DK]) 13. April 2005 (2005-04-13)<br>Absätze [0001] - [0022], [0028] - [0050], [0081] - [0084], [0090] - [0092];<br>Abbildung 5<br>----- | 2-6, 9,<br>10, 12  |
| A          | US 2007/122664 A1 (SPARE BRADLEY L [US])<br>31. Mai 2007 (2007-05-31)<br>Absätze [0003] - [0005]                                                                                  | 1-17               |
| Y          | Absätze [0014], [0015], [0021], [0031] - [0034]<br>-----                                                                                                                          | 18                 |
| P, X       | EP 2 026 396 A (NISSAN MOTOR [JP])<br>18. Februar 2009 (2009-02-18)<br>Absätze [0001] - [0041]; Abbildungen 1-3<br>-----                                                          | 1, 11,<br>13-17    |

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/002585

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie                       | Datum der<br>Veröffentlichung          |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| US 2004001980 A1                                   | 01-01-2004                    | AU 2003245654 A1<br>JP 2005531123 T<br>WO 2004004057 A1 | 19-01-2004<br>13-10-2005<br>08-01-2004 |
| WO 2007090284 A                                    | 16-08-2007                    | CA 2634157 A1<br>EP 1987556 A1                          | 16-08-2007<br>05-11-2008               |
| DE 10059393 A1                                     | 20-06-2002                    | WO 0245247 A2<br>EP 1338068 A2                          | 06-06-2002<br>27-08-2003               |
| EP 1523053 A                                       | 13-04-2005                    | KEINE                                                   |                                        |
| US 2007122664 A1                                   | 31-05-2007                    | KEINE                                                   |                                        |
| EP 2026396 A                                       | 18-02-2009                    | CA 2635707 A1<br>JP 2009037770 A<br>US 2009035630 A1    | 31-01-2009<br>19-02-2009<br>05-02-2009 |