(19) Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 11 2006 002 073 T5** 2008.06.12

(12) **Veröffentlichung**

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2007/019157**
in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2006 002 073.0**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US2006/030031**
(86) PCT-Anmeldetag: **02.08.2006**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **15.02.2007**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **12.06.2008**

(51) Int Cl.[8]: ***C08J 5/22*** (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01)
B01D 69/14 (2006.01)
B01D 71/32 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
11/198,461 **05.08.2005** **US**

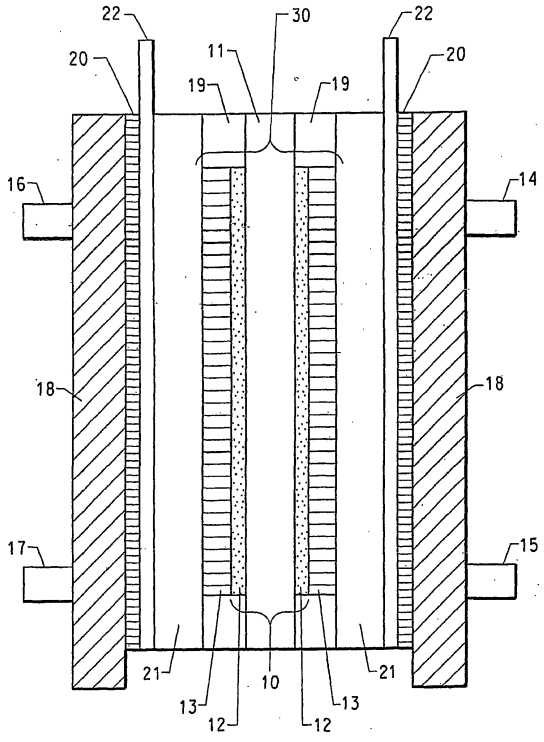
(71) Anmelder:
E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Del., US

(74) Vertreter:
Abitz & Partner, 81677 München

(72) Erfinder:
Rajendran, Raj, Hockessin, Del., US

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Herstellen von Kationenaustauschmembranen mit reduzierter Methanoldurchlässigkeit**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zum Herstellen einer festen Polymerelektrolymembran umfassend
a) Imprägnieren einer Folie aus einem Ionomer mit einer Lösung umfassend ein Polyamin, das in einem Lösungsmittel für das Polyamin gelöst ist; und
b) Bestrahlen der Folie.



Beschreibung

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Direktmethanolbrennstoffzelle, bei der eine feste Polymerelektrolymembran benutzt wird, und noch spezifischer betrifft sie gewisse feste Polymerelektrolytmembranzusammensetzungen.

HINTERGRUND

[0002] Direktmethanolbrennstoffzellen (DMFC), Brennstoffzellen, bei denen die Anode direkt mit flüssigem oder dampfförmigem Methanol gespeist wird, befinden sich schon seit beträchtlicher Zeit in der Entwicklung und sind im Stand der Technik allgemein bekannt. Siehe beispielsweise Baldauf et al, J. Power Sources, Band 84, (1999), Seite 161-166. Eine wesentliche Komponente in einer Direktmethanol- oder irgendeiner Brennstoffzelle ist die Membrantrennvorrichtung.

[0003] Es ist im Stand der Technik schon seit langem bekannt, ionisch leitende Polymerelektrolytmembranen und -gele aus organischen Polymeren, die ionische Seitengruppen enthalten, insbesondere fluorierte Ionomere wie Nafion® -Perfluoroionomermembranen, die von E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington DE erhältlich sind zu bilden.

[0004] DMFC, bei denen ionomere Polymerelektrolytmembranen als Trennvorrichtungen verwendet werden, sind dafür bekannt, dass sie einen hohen Methanolübergang – den Transport von Methanol von der Anode zur Kathode durch Diffusion und elektroosmotischen Drag durch die Membran – aufweisen. Der Methanolübergang stellt im Wesentlichen einen Brennstoffleckverlust dar, wodurch die Effizienz der Brennstoffzelle wesentlich vermindert wird. Außerdem stört das Vorliegen von Methanol an der Kathode die Kathodenreaktionskinetik, wobei das Methanol selbst eine Oxidation durchmacht und in ausreichendem Volumen die Kathode überflutet und die Brennstoffzelle als Ganze abstellt. Ein Methanolübergang erfolgt hauptsächlich als Resultat der hohen Löslichkeit von Methanol in den ionomeren Membranen des Stands der Technik.

[0005] Li et al, WO 98/42037, offenbaren Polymerelektrolytmischungen in Batterien. Es werden Mischungen von Polybenzimidazolen mit Nafion® und anderen Polymeren in Konzentrationsverhältnissen von etwa 1:1 offenbart. Mischungen von Polybenzimidazolen und Polyacrylamiden sind bevorzugt. Polyvinylpyrrolidon und Polyethylenimin werden ebenfalls offenbart.

[0006] Howard stellt in WO03/034529 eine feste Polymerelektrolytmembran bereit, die ein fluoriertes Ionomer umfasst, in das ein nicht fluoriertes, nicht ionomeres Polymer aufgenommen ist, das aus der Gruppe ausgewählt ist bestehend aus einem Polyamin, einem Polyvinylamin und Derivaten derselben. Jedoch kann das Polyamin in einigen Fällen aus der Membran auslaugen, wenn es nicht in der Muttermembranstruktur stark immobilisiert ist.

[0007] Pickup et al, Journal of the Electrochemical Society (2003), 150(10), C735-C739, imprägnierte Perfluorsulfonsäuremembranen mit Polypyrrol durch in situ-Polymerisation mit Hilfe eines Wasserstoffperoxid- oder Eisen-(Fe^{3+}-)Oxidationsmittels. Die Membranen reduzierten den Übergang von Methanol in Direktmethanolbrennstoffzellen, erhöhten jedoch auch die Ionenwiderstandsfähigkeit.

[0008] Es ist im Stand der Technik von wesentlichem Interesse, Möglichkeiten zum Reduzieren des Methanolübergangs in ionomeren Membranen bei so gering wie möglichen Leitfähigkeitskosten zu identifizieren

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0009] Die Erfindung ist auf ein Verfahren zum Herstellen einer festen Polymerelektrolytmembran gerichtet, umfassend: das Imprägnieren einer Folie aus einem Ionomer mit einer Lösung, die aus einem Lösungsmittel für das Polyamin besteht; und das Bestrahlen der Folie.

[0010] In einer Ausgestaltung der Erfindung ist das Ionomer ein fluoriertes Ionomer.

[0011] In einer anderen Ausgestaltung der Erfindung wird eine Membran durch das oben beschriebene Verfahren hergestellt.

[0012] Noch andere Ausgestaltungen der Erfindung umfassen eine aus einer Membran und Elektrode bestehende Einheit umfassend eine Schicht enthaltend elektrisch leitfähige, katalytisch aktive Teilchen, die auf der Oberfläche einer Membran gebildet sind, die durch das oben beschriebene Verfahren hergestellt wird, eine elektrochemische Zelle, umfassend die Membran, die durch das oben beschriebene Verfahren hergestellt wird, und eine Brennstoffzelle umfassend die Membran, die durch das oben beschriebene Verfahren hergestellt wird.

KURZE BESCHREIBUNG DER FIGUREN

[0013] Fig. 1 ist eine schematische Veranschaulichung einer Einzelleneinheit.

[0014] Fig. 2 ist eine schematische Veranschaulichung einer Brennstoffzellenprüfstation.

GENAUE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0015] Die Erfindung ist auf ein Verfahren zum Herstellen einer festen Polymerelektrolytmembran gerichtet, umfassend: das Imprägnieren einer Folie aus einem Ionomer mit einer Lösung umfassend ein Polyamin, das in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst ist; und das Bestrahlen der Folie. Typischerweise liegt die gesamte Strahlungsdosis im Bereich von 1 bis 150 KGy. Das Polyamin wird, möglicherweise durch Vernetzen, nach dem Imprägnieren, jedoch nicht zuvor, innerhalb der Membran immobilisiert, wodurch die Retention an das Ionomer des Polyamins verbessert wird. Es hat sich gezeigt, dass eine Membran, die durch dieses Verfahren hergestellt wird, in elektrochemischen Zellen, insbesondere in Brennstoffzellen, nützlich ist und eine Reduktion der Methanoldurchlässigkeit in Direktmethanolbrennstoffzellen bei relativ mäßigen Kosten, falls überhaupt welchen, der Leitfähigkeit und daher der Energiedichte, bereitstellt.

[0016] Irgendeine im Stand der Technik bekannte Direktmethanolbrennstoffzelle des Typs, der mit einer ionomeren Polymerelektrolytmembran ausgestattet ist, kann bei der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Durch Ersetzen der ionomeren Membran des Stands der Technik durch eine Membran, die ein den Lehren der vorliegenden Erfindung gemäß hergestelltes Ionomer umfasst, werden die Vorteile der vorliegenden Erfindung verwirklicht.

[0017] Ein mit dem Stand der Technik vertrauter Fachmann wird verstehen, dass die Folien- oder Bahnstruktur beim Verpacken, bei nichtelektrochemischen Membrananwendungen, als Klebstoff oder andere funktionelle Schicht in einer mehrschichtigen Folien- oder Bahnstruktur und anderen klassischen Anwendungen für Polymerfolien und -bahnen, die außerhalb der Elektrochemie liegen, nützlich ist. Zum Zwecke der vorliegenden Erfindung bezieht sich der Begriff „Membran", ein Begriff des Stands der Technik, der im Stand der Technik der Brennstoffzellen allgemein benutzt wird, mit dem Begriff „Folie" oder „Bahn" synonym ist, bei denen es sich um Begriffe des Stands der Technik handelt, die allgemeinere Verwendung finden, sich jedoch auf die gleichen Gegenstände beziehen.

POLYAMINE

[0018] Zum Zweck der vorliegenden Erfindung bezieht sich der Begriff „Polyamin" auf Polymere, die eine Aminfunktionalität in der Monomereinheit aufweisen, die entweder in die Rückgratkette, wie beispielsweise bei Polyalkyleniminen, oder in eine Seitengruppe, wie beispielsweise bei Polyvinylaminen, eingearbeitet ist. Die Seitengruppe, die die Aminfunktionalität enthält, kann linear oder cyclisch und durch andere Funktionalitäten substituiert sein. Der Begriff „Polyamin" wird verwendet, um Polymere, die verschiedentlich als Polyamine, Polyamide, Polyimine, Polyimide bekannt sind, und Derivate derselben sowie Polyvinylamine, -amide, -imine und -imide und Derivate derselben einzuschließen. Mit „Derivate derselben" ist C-N(-R)-C gemeint, wobei R für R'-C(=O)-; R'SO_2- steht; und wobei R oder R' für Alkyl mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen, noch typischer 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und Aryl mit 6-20 Kohlenstoffatomen, noch typischer 6 bis 8 Kohlenstoffatomen steht. In einer Ausführungsform der Erfindung ist das Polyamin Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder Polyethylenimin (PEI). Irgendeine Polymermolmasse kann bei der vorliegenden Erfindung, einschließlich niedermolekulare Oligomere, verwendet werden. In einer Ausführungsform weist das Polymer eine Molmasse von mindestens 2000 auf.

IONOMERE

[0019] Der Praxis des Stands der Technik gemäß wird bei der vorliegenden Erfindung der Begriff „Ionomer" dazu verwendet, sich auf ein polymeres Material zu beziehen, das eine Seitengruppe mit einer endständigen ionischen Gruppe aufweist. Die endständige ionische Gruppe kann eine Säure oder ein Salz desselben sein,

wie es in einer Zwischenstufe der Herstellung oder Fertigung einer Brennstoffzelle anzutreffen ist. Das richtige Arbeiten einer elektrochemischen Zelle kann erfordern, dass das Ionomer in saurer Form vorliegt. Das Polymer kann so entweder vor oder nach der Bestrahlung hydrolysiert und zur sauren Form säureausgetauscht werden.

[0020] Ein Ionomer, das für die Praxis der Erfindung geeignet ist, weist Kationenaustauschgruppen auf, die Protonen durch die Membran hindurch transportieren können.

[0021] Die Kationenaustauschgruppen sind Säuren, die aus der Gruppe ausgewählt werden können bestehend aus Sulfon-, Carbon-, Bor-, Phosphon-, Imid-, Methid-, Sulfonimid- und Sulfonamidgruppen. Typischerweise weist das Ionomer Sulfonsäure- und/oder Carbonsäuregruppen auf. Es können verschiedene bekannte Kationenaustauschionomere verwendet werden, einschließlich ionomerer Derivate von Trifluorethylen, Tetrafluorethylen, Styrol-Divinylbenzol, alpha-, beta-, beta-Trifluorstyrol usw., in die Kationenaustauschgruppen eingeführt worden sind. Alpha-, beta, beta-Trifluorostyrolpolymere, die für die Praxis der Erfindung nützlich sind, sind in der US-Patentschrift No 5422411 offenbart.

[0022] In einer Ausführungsform ist das Ionomer fluoriert. Der Begriff „fluoriertes Ionomer" bedeutet Ionomere, die mindestens 8 Mol-%, noch typischer mindestens 14 Mol-% Monomereinheiten aufweisen, die eine fluorierte Seitengruppe mit einer endständigen ionischen Gruppe, bevorzugt einer Sulfonsäure oder einem Sulfonatsalz, aufweisen. Ein „polymerer Vorläufer" eines Ionomers, das zur Verwendung bei der vorliegenden Erfindung geeignet ist, umfasst bevorzugt eine Sulfonylfluoridendgruppe, die, wird sie der Hydrolyse unter alkalischen Bedingungen im Stand der Technik allgemein bekannten Methoden gemäß unterworfen, zu einem Sulfonatsalz und durch weiteren Säureaustausch zu Sulfonsäure umgewandelt wird.

[0023] Allgemein bekannte, so genannte fluorierte Ionomermembranen, die für die vorliegende Erfindung nützlich sind und weitverbreitete Anwendung im Handel finden, sind Nafion®-Perfluoroionomermembranen, die von E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington DE erhältlich sind. Nafion® wird durch Copolymerisieren von Tetrafluorethylen (TFE) mit Perfluor (3,6-dioxa-4-methyl-7-octensulfonylfluorid), wie in der US-Patentschrift 3282875 offenbart, gebildet. Andere allgemein bekannte Perfluorionomermembranen sind Copolymere von TFE mit Perfluor(3-oxa-4-pentensulfonylfluorid), wie in der US-Patentschrift 4358545 offenbart. Die so gebildeten Copolymere werden durch Hydrolyse, typischerweise durch Aussetzen einer geeigneten wässrigen Base gegenüber, wie in der US-Patentschrift 3282875 offenbart, zur ionomeren Form umgewandelt. Lithium, Natrium und Kalium sind im Stand der Technik allgemein als geeignete Kationen für die oben angegebenen Ionomere bekannt.

[0024] Andere fluorierte Ionomermembranen, die im Stand der Technik bekannt und für die vorliegende Erfindung geeignet sind, sind diejenigen, die in WO 9952954, WO 0024709, WO 0077057 und der US-Patentschrift 6025092 beschrieben sind.

[0025] In einer erfindungsgemäßen Ausführungsform ist das fluorierte Ionomer ein hochfluoriertes Sulfonsäurepolymer. Der Begriff „hochfluoriert" bedeutet, dass mindestens 90 % der Gesamtzahl der Halogen- und Wasserstoffatome Fluoratome sind. In einer anderen Ausführungsform ist das Polymer perfluoriert, was bedeutet, dass 100 % der Gesamtzahl an Halogen- und Wasserstoffatomen an der Rückgratkette Fluoratome sind.

[0026] In einer anderen Ausführungsform der Erfindung umfasst das hochfluorierte Sulfonsäurepolymer eine Polymerrückgratkette und sich wiederholende Seitenketten, die an die Rückgratkette angeknüpft sind, wobei die Seitenketten die Sulfonylfluoridgruppen ($-SO_2F$) tragen. Beispielsweise wird es vorgezogen, Copolymere eines ersten fluorierten Vinylmonomers und eines zweiten fluorierten Vinylmonomers mit der Sulfonylfluoridgruppe zu verwenden. Mögliche erste Monomere umfassen Tetrafluorethylen (TFE), Hexafluorpropylen, Vinylfluorid, Vinylidinfluorid, Trifluorethylen, Chlortrifluorethylen, Perfluor(alkylvinylether) und Mischungen derselben. Mögliche zweite Monomere umfassen eine Reihe verschiedener fluorierter Vinylether mit einer Sulfonylfluoridgruppe

[0027] Eine andere Ausführungsform zur Verwendung bei der vorliegenden Erfindung umfasst hochfluorierte Polymere mit einer hochfluorierten Kohlenstoffrückgratkette und einer Seitenkette, die durch die Formel $-(OCF_2CFR_f)_a-OCF_2CFR'_fSO_2F$ dargestellt ist, wobei R_f und R'_f unabhängig unter F, Cl oder einer perfluorierten Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind und a = 0, 1 oder 2 ist. Andere Ausführungsformen umfassen beispielsweise Polymere, die in den US-Patentschriften 4358545 und 4940525 offenbart sind. Das Polymer kann auch eine Perfluorkohlenstoffrückgratkette umfassen und die Seitenkette wird durch die Formel $-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2SO_2F$ dargestellt. Polymere dieses Typs sind in der US-Patentschrift 3282875 offenbart.

[0028] Das hochfluorierte Sulfonsäurepolymer in Sulfonylfluoridform ist thermoplastisch und es ist vorteilhaft, die Membran oder die Folie zur Verwendung im Verfahren durch herkömmliche Schmelzextrusionstechniken herzustellen. Lösungsfoliengießtechniken unter Anwendung geeigneter Lösungsmittel können ebenfalls angewendet werden.

[0029] Falls erwünscht kann die Membran ein Laminat aus zwei Polymeren wie beispielsweise zwei hochfluorierten Polymeren mit verschiedenen Ionenaustauschvermögen sein. Derartige Folien können durch Laminieren von zwei Membranen oder Coextrudieren einer Folie mit zwei Polymerschichten hergestellt werden. Als Alternative kann bzw. können eine oder beide Laminatkomponenten aus der Lösung oder Dispersion gegossen werden. Wenn die Membran ein Laminat ist, können die chemischen Identitäten der Monomereinheiten in dem zusätzlichen Kationenaustauschpolymer unabhängig gleich wie die oder verschieden von den Identitäten der analogen Monomereinheiten des ersten Kationenaustauschpolymers sein.

[0030] Die Dicke der Membran kann wie für eine spezifische Anwendung der elektrochemischen Zelle erwünscht variiert werden. Typischerweise beträgt die Dicke der Membran weniger als etwa 250 µm, noch typischer liegt sie im Bereich von etwa 25 µm bis etwa 175 µm.

[0031] Wahlweise kann die Membran einen porösen Träger zum Zwecke des Verbesserns der mechanischen Eigenschaften, zum Reduzieren der Kosten und/oder aus anderen Gründen umfassen. Der poröse Träger der Membran kann aus einer umfangreichen Reihe verschiedener Komponenten hergestellt werden. Der poröse erfindungsgemäße Träger kann aus einem Kohlenwasserstoff wie beispielsweise einem Polyolefin, z.B. Polyethylen, Polypropylen, Polybutylen, Copolymeren dieser Materialien und dergleichen hergestellt werden. Perhalogenierte Polymere, wie beispielsweise Polychlortrifluorethylen, können ebenfalls verwendet werden.

[0032] Zur Erzielung von Widerstandsfähigkeit gegen Wärme- und chemischen Abbau besteht der Träger bevorzugt aus einem hochfluorierten Polymer, am bevorzugtesten einem perfluorierten Polymer. Beispielsweise kann das Polymer für den porösen Träger eine mikroporöse Folie aus Polytetrafluorethylen (PTFE) oder einem Copolymer von Tetrafluorethylen mit CF_2=CFC_nF_{2n+1} (n = 1 to 5) oder (CF_2=CFO-($CF_2C(CF_3)FO)_mC_nF_{2n+1}$ (m = 0 bis 15, n = 1 bis 15) sein.

[0033] Mikroporöse PTFE-Folien und -Bahnen sind bekannt, die zur Verwendung als Trägerschicht geeignet sind. Beispielsweise offenbart die US-Patentschrift 3664915 monoaxial gestreckte Folien mit mindestens 40 % Hohlräumen. Die US-Patentschriften 3953566, 3962153 und 4187390 offenbaren poröse PTFE-Folien mit mindestens 70 % Hohlräumen.

[0034] Als Alternative kann der poröse Träger ein Textilstoff sein, der aus Fasern der oben erwähnten Polymere hergestellt wird, die unter Anwendung verschiedener Webarten, wie beispielsweise Leinwandbindung, Würfelbindung, Dreherbindung oder anderen, gewebt werden.

[0035] Eine Folie kann unter Anwendung des porösen Trägers durch schichtförmiges Aufbringen des Kationenaustauschpolymers auf den Träger derart, dass die Beschichtung sich auf den Außenflächen befindet sowie durch die internen Poren des Trägers hindurch verteilt ist, hergestellt werden. Dies kann durch Imprägnieren der porösen Trägerlösung mit dem Kationenaustauschpolymer in Sulfonylfluoridform unter Anwendung eines Lösungsmittels, das für das Polymer des Trägers unter den Imprägnierbedingungen nicht schädlich ist und eine dünne gleichförmige Beschichtung des Kationenaustauschpolymers auf dem Träger bilden kann, erreicht werden. Als Alternative oder zusätzlich zum Imprägnieren können dünne Folien des Ionenaustauschpolymers auf eine oder beide Seiten des porösen Trägers auflaminiert werden. Damit eine Folie durch Imprägnieren eines porösen Trägers hergestellt werden kann, ist das Laminieren einer dünnen Folie zum Verhindern des Massenflusses durch die Membran, der erfolgen kann, wenn große Poren in der Folie verbleiben, von Vorteil.

BESCHREIBUNG DES VERFAHRENS

[0036] Die Membran wird durch Imprägnieren der Ionomerfolie mit einer Lösung eines Polyamins, das in einem geeigneten Lösungsmittel oder einer Mischung von Lösungsmitteln gelöst ist, hergestellt. Mit „Polyamin" ist auch eine Mischung von einem oder mehreren Polyaminen gemeint. Das Lösungsmittel für das Polyamin ist irgendeines, in dem eine ausreichende Menge des Polyamins oder der Derivate desselben gelöst werden kann und das für das Polyamin, Polyvinylamin oder Derivate oder das fluorierte Ionomer nicht schädlich ist. Das Lösungsmittel kann ein einziges Lösungsmittel oder eine Mischung von Lösungsmitteln sein. In einer Ausführungsform wirkt das Lösungsmittel oder eines der Lösungsmittel in der Mischung auch als Quellmittel für das Ionomer. Typischerweise umfasst das Lösungsmittel eines oder mehrere von Wasser, einem Alkohol oder

einem Ether.

[0037] Das Imprägnieren, auch als Einsaugen oder Absorbieren bekannt, bedeutet, dass ein Teil des Polyamins in der Ionomerfolie absorbiert oder darin aufgenommen wird. Das Imprägnieren wird durch Einweichen der Folie in der Lösung für das Polyamin für eine Zeitspanne, die ausreicht, um die erwünschte Konzentration an Polyamin innerhalb der Folie aufzubauen, durchgeführt. Nach dem Imprägnieren kann das Polyamin typischerweise in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 25 Gew.-%, auf das Gewicht der Folie bezogen, noch typischer etwa 0,1 bis etwa 10 Gew.-% oder etwa 0,1 bis etwa 5 % vorliegen.

[0038] In einer anderen Ausführungsform kann das Polymer in situ durch Imprägnieren der Ionomerfolie mit der Lösung des entsprechenden Monomers oder niedermolekularen Oligomers gebildet werden. Die Polymerisation kann entweder vor oder während des Bestrahlungsschritts stattfinden.

[0039] In einer Ausführungsform ist das Lösungsmittel Wasser oder eine Mischung von Tetrahydrofuran (THF) und Wasser. Das Polyamin, Polyvinylamin oder Derivat wird in der THF/H_2O-Mischung gelöst und dann wird eine vorgeformte Membran des Ionomers für eine Zeitspanne von bis zu mehreren Stunden in die Lösung eingetaucht, um das erwünschte Niveau des Polyaminpolymers in dem Ionomer zu erreichen.

[0040] Die Temperatur, bei der das Imprägnieren durchgeführt wird, kann je nach vielen Faktoren, wie der Dicke der Ionomermembran, der erwünschten Konzentration des nichtionomeren Polymers in der obigen Lösungsmischung, der Wahl des Lösungsmittels und der Zielmenge von nichtionomerem Polymer in der Membran variieren. Das Verfahren kann bei irgendeiner Temperatur über dem Gefrierpunkt des Lösungsmittel und typischerweise bei bis zu 100 °C, noch typischer bei bis zu 70 °C oder bei Raumtemperatur durchgeführt werden.

[0041] Nach Imprägnieren der Folie wird die Folie getrocknet und bestrahlt. Mit „Bestrahlen" ist das Unterwerfen der Folie ionisierender Strahlung gegenüber, wie beispielsweise, jedoch nicht darauf beschränkt, Gammastrahlung, Betastrahlung, auch als Elektronenstrahlstrahlung bekannt, und Röntgenstrahlen, gemeint.

[0042] Bevorzugt wird eine Quelle von Ionisationsstrahlung, die keine Funkenbildung hervorruft, angewendet. Die Quellen dieses Strahlungstyps umfassen, sind jedoch nicht darauf beschränkt, (1) Gammastrahlenquellen, wie beispielsweise Co-60 und Cs-137, (2) Betastrahlenquellen (oft als Elektronenstrahlbeschleuniger oder lineare Beschleuniger bezeichnet) und (3) Röntgenstrahlen. Die ionisierende Strahlung erzeugt freie Radikale in dem Material, das bestrahlt wird. Das Verhalten der erzeugten freien Radikale wird durch die Natur des absorbierenden Mediums bestimmt. Der Hauptunterschied zwischen diesen drei Quellen ist die Art und Weise, auf die die Strahlung durch das Material, das bestrahlt wird, hindurchgeht.

[0043] Die häufigsten Quellen von Gammastrahlung sind Co-60 and Cs-137. Co-60 wird durch Vorformen von nichtradioaktivem Co zu Stäben oder Stangen, Unterwerfen derselben daraufhin einer Neutronenquelle, wie den Neutronen, die in einem Atomkraftwerk hergestellt werden, gebildet.

[0044] Die Gammastrahlung wird als vollständig geschlossene Kugel ausgestrahlt, was erforderlich macht, dass das Zielmaterial die Quelle ganz umgibt, wenn die gesamte Strahlung ausgenutzt werden soll. Die Gammastrahlung wird auf logarithmischer Basis absorbiert, während sie sich in einem Material fortbewegt. Um eine gleichförmigere Dosis in das Material einzubringen, kann eine doppelseitige Exposition angewendet werden, ist jedoch bei einem relative dünnen Material, wie einer Chloralkalimembran, nicht notwendig. Die Gammastrahlen haben wesentliche Vorteile bei besserer Durchdringung, obwohl dies beim Bestrahlen dünnerer Membranen weniger wichtig ist.

[0045] Die Hauptnachteile radioaktiver Quellen sind (1) hohe Wartungskosten (Ersetzen von Ausgangsmaterial), (2) die Notwendigkeit extremer Sicherheitsmaßnahmen, (3) eine relativ geringe Dosisrate und (4) die Probleme, die mit dem Transportieren, Lager und Entsorgen hochradioaktiver Substanzen verbunden sind. Außerdem muss die Anlage kontinuierlich betrieben werden, um eine hohe Effizienz zu erreichen, da der radioaktive Zerfall nicht reguliert (abgestellt und eingeschaltet) werden kann.

[0046] Röntgenstrahlen werden dann erzeugt, wenn Elektronen hoher Energie zum Bombardieren von Metallen verwendet werden. Die Effizienz der Röntgenstrahlenquelle wird durch die Molmasse oder das Atomgewicht der Zielsubstanz und durch die Energie (Beschleunigungsspannung) der Elektronen bestimmt. Je höher die Molmasse des Zielmaterials, desto höher ist die Effizienz. Die Effizienz ist auch der Beschleunigungsspannung proportional. Die Durchdringungscharakteristiken von Röntgenstrahlen sind 5-20 % höher als diejenigen

von Gammastrahlen.

[0047] Die Quelle der Betastrahlung ist ein Elektronenstrahlbeschleuniger. Elektronen können durch (1) hohe Gleichstromspannungen, (2) elektrische Impulse, (3) magnetische Impulse oder (4) eine Kombination dieser drei beschleunigt werden. COCKCROFT-WALTON, Resonanztransformator mit isoliertem Kern, DYNAMITRON (Hochspannung, die durch einen Satz von Kaskadengleichrichtern, die an einen Oszillator gekoppelt sind, erzeugt wird), KLYSTRON (evakuierter Elektronenstrahlgenerator) und LINACS sind einige der Bezeichnungen, die den Techniken zur Herstellung von hohen Spannungen verliehen worden sind. Die Absorption von Elektronen hoher Energie im Material ist derart, dass 90 % der Strahlenenergie bei einem Verhältnis der maximalen zur Mindestdosis von 1,4 unter Anwendung eines einzigen Durchgangs unter dem Strahl verwendet werden kann.

[0048] Die Hauptvorteile der Elektronenstrahlbeschleuniger sind (1) die hohe Energie und der hohe Ausstoß, (2) relativ geringe Einheitskosten, (3) eine hohe Dosisrate und (4) intrinsische Sicherheit. Außerdem müssen die Anlagen nicht kontinuierlich betrieben werden, da Elektronenbeschleuniger ausgeschaltet werden können. Der Hauptnachteil von Elektronenstrahlbeschleunigern ist die relativ geringe Durchdringung der Elektronen von etwa 2,1 cm in Wasser bei einer Quelle von 5 Megarad. Dies ist beim Bestrahlen von Membranen, die dünn sind, kein wesentlicher Nachteil. Daher sind Elektronenstrahlbeschleuniger die bevorzugte Quelle ionisierender Strahlung bei dieser Erfindung.

[0049] Im Bestrahlungsvorgang wird die Membran typischerweise einer Bestrahlung durch eine Gesamtstrahlungsdosis von typischerweise etwa 1 bis 150 KGy; noch typischer etwa 20-80 KGy und sogar noch typischer etwa 40-80 KGy ausgesetzt. Die Gesamtstrahlungsdosis hängt von der Expositionszeit, der Dosisrate und der Anzahl von Exponierungen ab. Bevorzugt sollte die Anzahl von Exponierungen gering, am bevorzugtesten eine sein. Die Dosisrate hängt vom Typ der angewendeten Strahlung, dem zur Erzeugung der Strahlung verwendeten Gerät und der Energieeingabe in die Strahlungsquelle ab. Für eine vorgegebene Dosisrate kann die Expositionszeit variiert werden, um die bevorzugte Gesamtdosis bereitzustellen. Eine bevorzugte Art und Weise des Regulierens der Expositionszeit besteht darin, die Geschwindigkeit eines Fördersystems, das die Membran durch die Strahlungszone hindurch befördert, zu variieren.

[0050] Die Bestrahlung kann unter Vakuum oder unter einer Atmosphäre durchgeführt werden. Die Atmosphäre kann inert, wie beispielsweise Stickstoff, sein, oder sie kann noch typischer Umgebungsluft sein.

[0051] Die Membranen können auch in einer so genannten „Abschirmpackung" oder einer Einheit oder einem Behälter bestrahlt werden, das bzw. die bzw. der durch die Strahlung nicht beeinflusst wird. Eine derartige Einheit oder ein derartiger Behälter verhindert die Beschädigung der Membran durch übermäßige Handhabung. Die Einheit kann aus irgendeinem Material hergestellt sein, das bei Strahlungsniveaus funktionsfähig ist, jedoch die Strahlung nicht blockiert. Typischerweise bestehen die Einheiten aus einem Metall, wie beispielsweise Aluminium, sind jedoch nicht darauf beschränkt.

[0052] Ein mit dem Stand der Technik vertrauter Fachmann wird erkennen, dass die erfindungsgemäßen Polymerelektrolyt-Membranzusammensetzungen, bei denen die Membran ein Polyamin umfasst, in Wasserstoffbrennstoffzellen, einschließlich mit reformiertem Wasserstoff arbeitenden Brennstoffzellen sowie Direktmethanolbrennstoffzellen nützlich sind. Die Verwendung der ionomeren Polymermembran der vorliegenden Erfindung wird bei irgendeiner oder allen Wasserstoffbrennstoffzellkonstruktionen in Betracht gezogen. Die spezifische Konstruktion der Wasserstoffbrennstoffzellen und die Materialien, die dafür geeignet sind, sind weitgehend in der folgenden Diskussion eingeschlossen, die hauptsächlich auf Direktmethanolbrennstoffzellen abzielt. Das bedeutet, dass eine Wasserstoffbrennstoffzelle eine Anode, eine Kathode, eine Trennvorrichtung, einen Elektrolyt, eine Wasserstoffeinspeisung, eine Sauerstoffeinspeisung, eine Möglichkeit zum Anschließen an die Außenseite und derartige andere Komponenten aufweisen muss, wie in **Fig. 1** angegeben, wobei Methanol durch Wasserstoff ersetzt wird. Ein gewöhnlicher Fachmann wird erkennen, dass zum Zwecke der vorliegenden Erfindung eine Wasserstoffbrennstoffzelle eine mit reformiertem Wasserstoff arbeitende Brennstoffzelle umfasst.

MEMBRANELEKTRODENEINHEITEN (MEA) UND ELEKTROCHEMISCHE ZELLEN

[0053] Eine Ausführungsform einer Brennstoffzelle, die für die Praxis der vorliegenden Erfindung geeignet ist, ist in **Fig. 1** gezeigt. Während die dargestellte Zelle eine Einzelleneinheit darstellt, wie diejenige, die zum Bestimmen einiger der hier angegebenen Ergebnisse verwendet wird, wird ein mit dem Stand der Technik vertrauter Fachmann erkennen, dass alle wesentlichen Elemente einer Direktmethanolbrennstoffzelle darin in

schematischer Form gezeigt sind.

[0054] Es wird eine erfindungsgemäße Ionomerpolymerelektrolymembran **11** zum Bilden einer Membranelektrodeneinheit **30** (MEA) durch Kombinieren derselben mit einer Katalysatorschicht **12** verwendet, umfassend einen Katalysator, z.B. Platin, der ungeträgert oder auf Kohlenstoffteilchen geträgert ist, ein Bindemittel wie Nafion® und eine Gasdiffusionsrückschicht, **13**. Die erfindungsgemäße ionomere Polymerelektrolytmembran **11** mit einer Katalysatorschicht **12** bildet eine mit Katalysator beschichtete Membran **10** (KBM). Die Gasdiffusionsrückschicht kann Kohlepapier umfassen, das mit einem Fluorpolymer behandelt und/oder mit einer Gasdiffusionsschicht, die Kohlenstoffteilchen und ein polymeres Bindemittel umfasst, beschichtet sein, um eine Membranelektrodeneinheit (MEA) zu bilden. Die Brennstoffzelle ist des Weiteren mit einem Einlass **14** für den Brennstoff, wie beispielsweise flüssige oder gasförmige Alkohole, z.B. Methanol und Ethanol; oder Ether, wie Diethylether usw., einem Anodenauslass **15**, einem Kathodengaseinlass **16**, einem Kathodengasauslass **17**, Aluminiumendblöcken **18**, die mit Zugstangen (nicht gezeigt) miteinander verbunden sind, einer Dichtung **19** für das Abdichten, einer elektrischen Isolierschicht **20** und Graphitstromabnehmerblöcken mit Fließfeldern für die Gasverteilung **21** und goldplattierten Stromabnehmern **22** ausgestattet.

[0055] Bei der Brennstoffzelle wird eine Brennstoffquelle verwendet, die in der flüssigen oder gasförmigen Phase vorliegen kann und einen Alkohol oder Ether umfassen kann. Typischerweise wird eine Methanol/Wasserlösung dem Anodenkompartiment und Luft oder Sauerstoff dem Kathodenkompartiment zugeführt. Die ionomere Polymerelektrolytmembran dient als Elektrolyt für den Protonenaustausch und trennt das Anodenkompartiment vom Kathodenkompartiment. Ein poröser Anodenstromabnehmer und ein poröser Kathodenstromabnehmer werden bereitgestellt, um Strom von der Zelle zu leiten. Eine Katalysatorschicht, die als Anode funktioniert, steht im Kontakt mit und zwischen der der Anode zugekehrten Oberfläche der Membran und dem Kathodenstromsammler. Eine Katalysatorschicht, die als Anode funktioniert, ist dazwischen angeordnet und steht in Kontakt mit der der Anode zugekehrten Oberfläche der Membran und dem Anodenstromabnehmer. Der Kathodenstromabnehmer ist elektrisch mit einer positiven Klemme und der Anodenstromabnehmer ist elektrisch mit einer negativen Klemme verbunden.

[0056] Die Katalysatorschichten können aus allgemein bekannten elektrisch leitfähigen, katalytisch aktiven Teilchen oder Materialien hergestellt sein und können durch im Stand der Technik bekannte Verfahren hergestellt werden. Die Katalysatorschicht kann als Folie eines Polymers gebildet werden, das als Bindemittel für die Katalysatorteilchen dient. Das Bindemittelpolymer kann ein hydrophobes Polymer, ein hydrophiles Polymer oder eine Mischung derartiger Polymere sein. Bevorzugt ist das Bindemittelpolymer ein Ionomer und am bevorzugtesten ist es dasselbe Ionomer wie in der Membran.

[0057] Beispielsweise kann in einer Katalysatorschicht unter Anwendung einer aus perfluoriertem Sulfonsäurepolymer bestehenden Membran und einem Platinkatalysator das Bindemittelpolymer ebenfalls perfluoriertes Sulfonsäurepolymer sein und der Katalysator kann ein Platinkatalysator sein, der auf Kohlenstoffteilchen geträgert ist. In den Katalysatorschichten sind die Teilchen typischerweise gleichförmig im Polymer dispergiert, um sicherzustellen, dass eine gleichförmige und regulierte Tiefe des Katalysators bevorzugt bei einer hohen Volumendichte beibehalten wird. Es ist typisch, dass die Teilchen mit danebenliegenden Teilchen in Kontakt stehen, um einen leitfähigen Weg geringer Resistenz durch die Katalysatorschicht zu bilden. Die Konnektivität der Katalysatorteilchen bietet den Weg zur elektronischen Leitung und das durch das Bindemittelionomer gebildete Netzwerk bietet den Weg zur Protonenleitung.

[0058] Die Katalysatorschichten, die auf der Membran gebildet werden, sollten porös sein, so dass sie ohne weiteres für die Gase/Flüssigkeiten durchlässig sind, die in der Zelle verbraucht und hergestellt werden. Der durchschnittliche Porendurchmesser liegt bevorzugt im Bereich von etwa 0,01 bis etwa 50 µm, am bevorzugtesten etwa 0,1 bis etwa 30 µm. Die Porosität liegt im Allgemeinen im Bereich von etwa 10 bis etwa 99 %, bevorzugt etwa 10 bis etwa 60 %.

[0059] Die Katalysatorschichten werden bevorzugt unter Anwendung einer „Tinte", d.h. einer Lösung des Bindemittelpolymers und der Katalysatorteilchen, die zum Aufbringen einer Beschichtung auf die Membran verwendet wird, gebildet. Das Bindemittelpolymer kann in ionomerer (Protonen-)Form oder in Sulfonylfluorid-(Vorläufer-)Form vorliegen. Wenn das Bindemittelpolymer in Protonenform vorliegt, ist das bevorzugte Lösungsmittel eine Mischung von Wasser und Alkohol. Wenn das Bindemittelpolymer in Vorläuferform vorliegt, ist das bevorzugte Bindemittel ein perfluoriertes Lösungsmittel (wie beispielsweise FC-40, das von 3M hergestellt wird).

[0060] Die Viskosität der Tinte (wenn das Bindemittel in Protonenform vorliegt) wird vor dem Drucken bevor-

zugt auf einen Bereich von 1 bis 102 Poise, insbesondere etwa 102 Poise, eingestellt. Die Viskosität kann durch:

(i) Auswählen der Teilchengröße,
(ii) die Zusammensetzung der katalytisch aktiven Teilchen und des Bindemittels,
(iii) Einstellen des Gehalts an Wasser (falls es vorliegt) oder
(iv) bevorzugt durch Einarbeiten eines Viskositätsreguliermittels, wie beispielsweise Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose und Cellulose und Polyethylenglykol, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Natriumpolyacrylat und Polymethylvinylether, eingestellt werden.

[0061] Der Bereich der Membran, der mit der Tinte beschichtet werden soll, kann der gesamte Bereich oder nur ein ausgewählter Teil der Oberfläche der Membran sein. Die Katalysatortinte kann auf der Oberfläche der Membran durch irgendeine geeignete Technik, einschließlich Ausbreiten mit einer Rakel oder einer Klinge, Aufpinseln, Aufgießen, Dosierstangen, Sprühen und dergleichen aufgebracht werden. Die Katalysatorschicht kann auch als Abziehbildübertragung, Siebdruck, Tampondruck oder durch Aufbringen von einer Druckplatte, wie beispielsweise einer Anilinfarbendruckplatte, aufgebracht werden.

[0062] Falls erwünscht, werden die Beschichtungen durch wiederholtes Aufbringen bis zur erwünschten Dicke aufgebaut. Das erwünschte Aufladen von Katalysator auf die Membran kann vorbestimmt werden und die spezifische Menge Katalysatormaterial kann auf die Oberfläche der Membran so aufgebracht werden, dass kein überschüssiger Katalysator aufgebracht wird. Die Katalysatorteilchen werden bevorzugt auf der Oberfläche einer Membran im Bereich von etwa 0,2 mg/cm^2 bis etwa 20 mg/cm^2 aufgebracht.

[0063] Typischerweise wird ein Siebdruckverfahren zum Aufbringen der Katalysatorschichten auf die Membran mit einem Sieb mit einer Maschenzahl von etwa 10 bis etwa 2400, noch typischer einer Maschenzahl von etwa 50 bis etwa 1000 und einer Dicke im Bereich von etwa 1 bis etwa 500 Mikrometern verwendet. Die Maschengröße und die Dicke des Siebs sowie die Viskosität der Tinte werden so ausgewählt, um eine Elektrodendicke im Bereich von etwa 1 Mikron bis etwa 50 Mikron, noch spezifischer etwa 5 Mikron bis etwa 15 Mikron zu ergeben. Der Siebdruckvorgang kann wie erforderlich wiederholt werden, um die erwünschte Dicke aufzubringen. Es ist beobachtet worden, dass zwei bis vier Durchgänge, gewöhnlich drei Durchgänge, die optimale Leistungsfähigkeit erzeugen. Nach jedem Aufbringen der Tinte wird das Lösungsmittel bevorzugt durch Erwärmen der Elektrodenschicht auf etwa 50°C bis etwa 140°C, bevorzugt etwa 75°C entfernt. Eine Siebmaske wird zum Bilden einer Elektronenschicht verwendet, die eine erwünschte Größe und Konfiguration auf der Oberfläche der Ionenaustauschmembran aufweist. Bevorzugt ist die Konfiguration ein gedrucktes Muster, das der Konfiguration der Elektrode entspricht. Die Substanzen für das Sieb und die Siebmaske können irgendwelche Materialien sein, die eine ausreichende Festigkeit aufweisen, wie beispielsweise Edelstahl, Poly(ethylenterephthalat) und Nylon für das Sieb und Epoxidharze für die Siebmaske.

[0064] Nach dem Bilden der Katalysatorbeschichtung wird die Tinte bevorzugt auf der Oberfläche der Membran so fixiert, dass eine stark verbundene Struktur der Elektrodenschicht und der Kationenaustauschmembran erhalten werden kann. Die Tinte kann auf der Oberfläche der Membran durch irgendeines oder eine Kombination von Druck, Wärme, Klebstoff, Bindemittel, Lösungsmittel, Elektrostatik und dergleichen fixiert werden. Typischerweise wird die Tinte auf der Oberfläche der Membran durch Anwendung von Druck, Wärme oder einer Kombination von Druck und Wärme fixiert. Bevorzugt wird die Elektrodenschicht auf die Oberfläche der Membran bei etwa 100°C bis etwa 300°C, am typischsten etwa 150°C bis etwa 280°C, unter einem Druck von etwa 510 bis etwa 51000 kPa (etwa 5 bis etwa 500 Atm), am typischsten etwa 1015 bis etwa 10500 kPa (etwa 10 bis etwa 100 Atm) aufgepresst werden.

[0065] Eine Alternative zum Aufbringen der Katalysatorschicht direkt auf die Membran ist der so genannte "Abziehbild"-Vorgang. Bei diesem Verfahren wird die Katalysatortinte auf ein Substrat schichtförmig aufgebracht, gepinselt, gesprüht oder siebgedruckt und das Lösungsmittel wird entfernt. Das so gebildete „Abziehbild" wird daraufhin vom Substrat auf die Membranoberfläche übertragen und typischerweise durch Aufbringen von Wärme und Druck aufgeklebt.

[0066] Wenn das Bindemittelpolymer in der Tinte in der Vorläufer-(Sulfonylfluorid-)Form vorliegt, wird die Katalysatorbeschichtung, nachdem sie auf der Membran entweder durch Direktbeschichtung oder durch Abziehbildübertragung befestigt worden ist, einer chemischen Behandlung (Hydrolyse plus Säureaustausch) unterworfen, wobei das Bindemittel zur Protonen-(oder Säure-)Form umgewandelt wird.

BEISPIELE

[0067] Die vorliegende Erfindung wird in den folgenden Beispielen noch weiter definiert. Man sollte sich im Klaren darüber sein, dass diese Beispiele zwar bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung angeben, jedoch ausschließlich zur Veranschaulichung aufgeführt werden. Aus der obigen Besprechung und diesen Beispielen kann ein mit dem Stand der Technik vertrauter Fachmann die wesentlichen Charakteristiken dieser Erfindung bestimmen und ohne vom Geiste und Umfang derselben abzuweichen, verschiedene Änderungen und Modifikationen an der Erfindung durchführen, um sie auf verschiedene Anwendungen und Bedingungen einzustellen.

BEISPIEL 1

[0068] Eine 8 Zoll × 8 Zoll große Probe einer handelsüblichen Nafion® Membran von 7 mil in Säureform (N117, H^+ Form, E. I. DuPont de Nemours, Wilmington, DE) wurde in einen Beutel mit Reißverschluss hineingegeben. Eine Mischung, die 1,39 g Polyvinylpyrollidon (PVP) einer Molmasse von 1300000 g (Aldrich Chemicals) in 87,7 g Wasser gelöst, und 87,7 g Tetrahydrofuran (THF) (Aldrich Chemicals) enthielt, wurde hergestellt und in den Reißverschlussbeutel, der die obige Nafion®-Membran enthielt, hineingegossen. Der Beutel wurde mit dem Reißverschluss verschlossen, auf eine flache Fläche gelegt und die Mischung wurde gleichförmig über die Membran ausgebreitet. Die Membran wurde mit der Mischung 2 h lang bei Raumtemperatur in Kontakt gehalten. Der Beutel wurde umgedreht und alle 30 Minuten geglättet, um sicherzustellen, dass sich die Membran mit der Mischung in Kontakt befand. Nach 2 h wurde die Membran herausgenommen und 15 min lang an der Luft getrocknet, dann wurde sie des Weiteren über Nacht durch Aufhängen getrocknet, um das verbleibende Lösungsmittel abzutreiben. Am nächsten Tag wurde sie noch weiter in einem Vakuumofen etwa eine Stunde lang unter N_2-Spülung bei 70°C getrocknet. Die getrocknete Probe wurde in 4 Stücke geschnitten, die als Proben 1, 2, 3 und 4 etikettiert wurden. Jeweils zwei Proben wurden in zwei getrennte Aluminiumabschirmpackungen eingegeben und in einen trockenen Kasten eingeführt. Die Abschirmpackungen wurden in dem trockenen Kasten noch weiter mehrere Stunden lang mit N_2 gespült und schließlich mit einem Beutelversiegler (Impulsversiegler, Typ AIE-300C, American International Electric) dicht verschlossen.

[0069] Am nächsten Tag wurden die dicht verschlossenen Packungen aus dem trockenen Kasten entfernt und in einem Behälter aufbewahrt, der mit Trockeneis gefüllt war. Die Proben wurden zur E-Strahlenquelle (4,5 MV, Strahlenstrom von 25 mA) gebracht. Die Packungen, die die Proben 1 und 2 enthielten, wurden mit insgesamt 20 KGy (2 Durchgängen von 10 KGy) behandelt und die Packungen, die die Probe 3 und 4 enthielten, wurden mit insgesamt 40 KGy (2 Durchgängen von 20 KGy) behandelt. Die Dosis wurde durch die Foliendosimetrietechnik beim Verkäufer des Geräts (E-beam Services, Inc. Cranbury, CT) bestätigt. Die Proben wurden während der E-Strahldosis auf Trockeneis gehalten, um das Erwärmen zu regulieren. Die behandelten Proben in den Al-Packungen wurden über Nacht in einem Behälter gelagert, der mit Trockeneis gefüllt war, und am nächsten Tag in einem Ofen mindestens 1 h lang bei 70°C erhitzt. Die Al-Packungen wurden dann geöffnet und die Proben herausgenommen. Sie wurden in 15 % KOH/Wassermischungen etwa 45 min lang bei 70°C noch weiter behandelt, zweimal mit Wasser gespült und dann in einer 10 %-igen HNO_3-Mischung 45 min lang eingeweicht. Dieser Schritt wurde zweimal wiederholt, um sicherzustellen, dass die K^+-Ionen innerhalb der Membran alle durch H^+ ersetzt wurden. Sie wurden noch weiter zweimal mit entionisiertem Wasser gespült und jeweils 45 min lang mit dem Wasser in Kontakt gehalten, bis der pH-Wert des Wassers in der Nähe von neutral lag. Der Katalysator wurde an die endgültigen Membranen angeheftet und dann in Brennstoffzellen geprüft.

[0070] Zwei Kontrollproben wurden wie oben beschrieben ebenfalls hergestellt. Die Kontrollprobe A war eine reine N117-Membran (kein PVP) ohne E-Strahlbehandlung. Die Kontrollprobe B war eine N117-Membran mit PVP, die wie oben beschrieben, aber ohne E-Strahlenbehandlung, hergestellt wurde.

[0071] Die endgültigen Membranen wurden bei der Herstellung der KBM (mit Katalysator beschichteten Membran), die unten beschrieben ist, verwendet und in Brennstoffzellen geprüft.

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DER MIT KATALYSATOR BESCHICHTETEN MEMBRAN (KBM)

[0072] Nach dem Bestrahlen wurde eine Katalysatorschicht auf jede Seite der Folie aufgebracht und die Folien unter Anwendung der in der US-Patentschrift Nr. 5330860 beschriebenen Methoden hydrolysiert. Diese Membranelektrodeneinheiten wiesen eine endgültige Katalysatorbeladung von etwa 4,0 mg Pt/cm^2 jeweils auf den Kathoden- und Anodenseiten auf. Der Anodenkatalysator bestand aus Pt-Ru-Mohr und der Kathodenkatalysator aus Pt-Mohr, beide von Johnson Matthey, London, England, erworben.

[0073] Die Kathodenkatalysatordispersion wurde in einer Eiger®-Perlmühle, von Eiger Machinery Inc., Grayslake, IL 60030 hergestellt, die 80 ml Zirconiumdioxidmahlmedium von 1,0-1,25 Mikron enthielt, hergestellt. 105 Gramm Platinmohrkatalysatorpulver und 336 Gramm 3,5 Gew.-% Nafion®-Lösung (das in der Lösung verwendete Polymerharz war typischerweise 930EW Polymer und lag in Sulfonylfluoridform vor) wurden gemischt und in die Mühle eingegeben und 2 Stunden lang dispergiert. Es wurde Material aus der Mühle herausgenommen und die Teilchengröße gemessen. Die Tinte wurde geprüft, um sicherzustellen, dass die Teilchengröße unter 1-2 Mikron und der Prozentsatz an Feststoffen im Bereich von 26 % lag. Das Katalysatorabziehbild wurde durch Herunterziehen der Katalysatortinte auf eine Dimension von 5 cm × 5 cm (um einen Gesamtbereich von 25 cm^2 zu ergeben) auf einem 10 cm × 10 cm großen Stück Kapton®-Polyimidfolie, 3 mil dick, die von E.I. du-Pont de Nemours & Co., Wilmington, DE, hergestellt wurde, hergestellt. Eine Nassbeschichtungsdicke von 5 mil (125 Mikron) führte typischerweise zu einer Katalysatorbeladung von 4 bis 5 mg Pt/cm^2 in der endgültigen KBM. Anodenabziehbilder wurden unter Anwendung einer ähnlichen Vorgehensweise, wie der oben beschriebenen, hergestellt, mit der Ausnahme, dass der Platinmohrkatalysator in der Katalysatordispersion durch ein Atomverhältnis von Platin/Rutheniummohrkatalysatorpulver von 1:1 ersetzt wurde. Die KBM wurde durch eine Abziehbildübertragungsmethode hergestellt. Die Membranen (4 Zoll × 4 Zoll) (10,16 cm × 10,16 cm) in H^+-Form wurden zur Herstellung der KBM verwendet. Die Membran wurde zwischen einem mit Anodenkatalysator beladenen Abziehbild und einem mit Kathodenkatalysator beladenen Abziehbild eingebettet. Es wurde mit Sorgfalt vorgegangen, um sicherzustellen, dass die Beschichtungen auf den beiden Abziehbildern aufeinander abgestimmt waren und der Membran zugewandt positioniert wurden. Das gesamte System wurde zwischen zwei vorerhitzte (160°C) 8 Zoll × 8 Zoll (20,32 cm × 20,32 cm) Platten einer Hydraulikpresse eingegeben, und die Platten der Presse wurden schnell zusammengebracht, bis ein Druck von 6000 Pfund (41 MPa) erreicht wurde. Das Sandwichsystem wurde etwa 2 min lang unter Druck gehalten und dann wurde die Presse etwa 2-3 min lang (d.h. bis eine Temperatur von < 60°C erreicht wurde) unter dem gleichen Druck gekühlt. Dann wurde der Druck unter Umgebungsbedingungen abgelassen und die Einheit aus der Presse entfernt und die Kapton®-Folien langsam von oben von der Membran abgezogen, was zeigte, dass die Katalysatorbeschichtung auf die Membran übertragen worden war. Die KBM wurde in eine Schale mit Wasser eingetaucht (um sicherzustellen, dass die Membran vollständig nass war) und sorgfältig zur Speicherung und zukünftigen Verwendung in einen Reißverschlussbeutel übertragen.

CHEMISCHE BEHANDLUNG VON KBM

[0074] Die KBM wurden chemisch behandelt, um das Ionomer in der Katalysatorschicht von der -SO_2F-Form zur Protonen-SO_3H-Form umzuwandeln. Dies erfordert eine Hydrolysebehandlung, gefolgt von einem Säureaustauschvorgang. Die Hydrolyse der KBM wurde in einer NaOH-Lösung von 20 Gew.-% 30 min lang bei 80°C durchgeführt. Die KBM wurden zwischen Teflon®-Maschenware, von DuPont hergestellt, eingegeben und in die Lösung eingegeben. Die Lösung wurde gerührt, um eine gleichförmige Hydrolyse sicherzustellen. Nach 30 Minuten im Bad wurden die KBM entfernt und vollständig mit frischem entionisiertem (EI) Wasser gespült, um das gesamte NaOH zu entfernen.

[0075] Der Säureaustausch der KBM, die im vorhergehenden Schritt hydrolysiert worden waren, wurde in 15 Gew.-% Salpetersäurelösung bei einer Badtemperatur von 65°C 45 Minuten lang durchgeführt. Die Lösung wurde gerührt, um einen gleichförmigen Säureaustausch sicherzustellen. Dieser Vorgang wurde in einem zweiten Bad, das 15 Gew.-% Salpetersäure enthielt, weitere 45 Minuten lang bei 65°C wiederholt.

[0076] Die KBM wurden unter fließendem EI-Wasser 15 Minuten lang bei Raumtemperatur, um die Entfernung der gesamten restlichen Säure sicherzustellen, und schließlich in einem Wasserbad 30 Minuten lang bei 65°C gespült. Sie wurden nass verpackt und etikettiert. Die KBM umfassten eine aus unbehandeltem Nafion® 117 oder behandeltem Nafion® bestehende perfluorierte Ionenaustauschmembran; und Elektroden, die aus einem Platin/Rutheniummohrkatalysator und Nafion®-Bindemittel auf der Anodenseite und einem Platinmohrkatalysator und Nafion®-Bindemittel auf der Kathodenseite hergestellt wurden.

[0077] Die behandelten und unbehandelten Nafion®-Membranen von 7 mil, die in Tabelle 1 aufgeführt sind, wurden bezüglich der Brennstoffzellenleistungsfähigkeit in einer Zelle beurteilt, bei der eine Membranelektrodeneinheit, **30**, (MEA) des in Fig. 1 dargestellten Typs verwendet wurde. Eine mit Katalysator beschichtete Membran, **10**, (KBM), die wie oben beschrieben hergestellt worden war, wurde in einer Einzellenhardware (von Fuel Cell Technologies Inc., NM, erworben) mit GDB-Kohletuch, **13**, lose befestigt. Die Kohletücher wurden auf beiden Seiten mit mikroporösen Schichten beschichtet, wobei eine Seite dicker als die andere beschichtet wurde und wobei die dicker beschichtete Seite der Pt-Mohrelektrode zugekehrt war. Der aktive Bereich der Einzellenhardware betrug 25 cm^2. Es wurde Sorgfalt darauf verwendet, sicherzustellen, dass das GDB den mit Katalysator beschichteten Bereich auf der KBM bedeckte.

[0078] Eine glasfaserverstärkte Silicongummidichtung (19) (Furan – Typ 1007, von Stockwell Rubber Company erhalten), die zum Bedecken des bloßgelegten Bereichs der Membran der KBM zugeschnitten worden war, wurde auf jede Seite der KBM/GDB-Einheit aufgelegt, wobei man sorgfältig vorging, um das Überlappen des GDB und des Dichtungsmaterials zu vermeiden. Die gesamte Sandwicheinheit wurde zwischen den Anoden- und Kathodenfließfeldgraphitplatten (**21**) einer 25cm^2 großen Standardeinzelleneinheit (von Fuel Cell Technologies Inc., Los Alamos, NM, erhalten) zusammengefügt. Die Einzelleneinheit, die in Fig. 1 gezeigt ist, wurde ebenfalls mit einem Anodeneinlass (**14**), Anodenauslass (**15**), Kathodengaseinlass (**16**), Kathodengasauslass (**17**), Aluminumendblöcken (**18**), die mit Zugstangen (nicht gezeigt) miteinander verbunden sind, einer elektrischen Isolierschicht (**20**) und goldplattierten Stromabnehmern **22** ausgestattet. Die Bolzen an den äußeren Platten (nicht gezeigt) der Einzelleneinheit wurden mit einem Drehmomentschraubenschlüssel bis auf ein Drehmoment von 1,5 Fuß/Pfund angezogen.

[0079] Die Einzelleneinheit (in Fig. 2 mit **40** bezeichnet) wurde dann an die Brennstoffprüfstation angeschlossen, eine schematische Veranschaulichung welche in Fig. 2 gezeigt ist. Die Teile in einer Prüfstation umfassen eine Luftzufuhr (**41**) zur Verwendung als Kathodengas; einen Ladekasten (**42**) zum Regulieren des Energieausstoßes aus der Brennstoffzelle; einen MeOH-Lösungstank (**43**) zum Halten der Speiseanolytlösung; eine Heizvorrichtung (**44**) zum Vorerhitzen der MeOH-Lösung bevor sie in die Brennstoffzelle hineingeht; eine Flüssigkeitspumpe (**45**) zum Zuführen der Anolytlösung an die Brennstoffzelle mit der erwünschten Strömungsrate; einen Kondensator (**46**) zum Kühlen des Anolytabgangs aus der Zelle auf Raumtemperatur, eine Sammelflasche (**47**) zum Auffangen der verbrauchten Anolytlösung und eine Entlüftung (**48**), durch die Abgase und Wasser entfernt werden. Die zusammengebaute Einzelzelle wird an eine Batteriezykliervorrichtung (Arbin Instruments, Modell BT 2000, College Station, TX 77845), von Arbin Instruments erworben, angeschlossen.

[0080] Eine wässrige Lösung von 1 M Methanol wurde über die Anodenseite geführt und Trockenluft wurde bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck über die Kathodenseite in stöchiometrischen Methanolverhältnissen von 3 bzw. 4 hinübergeleitet. Die Zellen wurden auf 70°C erhitzt. Die Brennstoffzellenleistung wurde durch Entleeren der Zelle (aus der Zelle abgezogener Strom) von 0 bis 315 mA/cm^2 gemessen und die Zellspannung wurde aufgezeichnet. Die Zellenergiedichte (W/cm^2), ein anderes Maß der Leistung, wurde aus der Gleichung der Energiedichte = Zellstromdichte × Zellspannung errechnet.

[0081] Der Methanolübergang wurde mit Hilfe der von X. Ren et al (Methanol Cross-over in Direct Methanol Fuel Cells, The First International Symposium an Proton Conducting Membrane Fuel Cells (Methanolübergang in Direktmethanolbrennstoffzellen, Erstes Internationales Symposium über Protonen leitende Membranbrennstoffzellen), 1995: The Electrochemical Society 95-23: Seite 284-298) beschriebenen Methode bei 40 und 60°C durch Einspeisen von 1,55 cm^3/min 1M MeOH/Wassermischung an der Anoden- und 255 cm^3/min trockenem Stickstoff an der Kathodenseite der Zelle gemessen.

[0082] Die Zusammenfassung der mit Hilfe der obigen Prüfprotokolle erhaltenen Ergebnisse ist in Tabelle 1 im Einzelnen aufgeführt. Es ist zu sehen, dass die durchschnittliche Energiedichte für die mit E-Strahl behandelten erfindungsgemäßen Membranen bei 0,4 V um 6,7 % abnahm und bei 0,45 V um 16,6 %, im Vergleich mit beiden Kontrollmembranen, zunahm. Es ist auch zu sehen, dass der durchschnittliche Methanolübergang für die erfindungsgemäßen Membranen bei 40°C um 67 % und bei 60°C um 66 % im Vergleich mit der unbehandelten N117-Membran abnahm und bei 40°C um 40 % und bei 60°C um 41 % bei der unbehandelten N117/PVP-Membran abnahm.

TABELLE 1

DATEN BEZÜGLICH DER ENERGIEDICHTE UND DES METHANOLÜBERGANGS

Probe N°	Beschreibungen der Membran	E-Strahl-Dosis, KGy	Energiedichte bei 70°C (mW/cm^2)		MeOH-Übergang bei Leerlauf-spannung (mA/cm^2)	
			bei 0,4 V	bei 0,45 V	bei 40°C	bei 60°C
Kontrolle A	N117-Kontrolle	0	67,4	48	78,7	90,9
Kontrolle B	N117/PVP unbehandelt	0	67,1	47	43,5	53
1	N117/PVP	40	58,9	48,7	32,9	39,7
2	N117/PVP	40	64,9	60,8	27,5	37,5
3	N117/PVP	20	72,8	66,1	22,6	26,2
4	N117/PVP	20	55,1	48,3	20,8	21,6

BEISPIEL 2

[0083] Die gleiche Zelle wie oben beschrieben wurde zum Bilden eines anderen Satzes von Brennstoffzelldaten unter Anwendung der Proben 1, 2 und 3 und der Kontrollprobe A und B verwendet. Dieses Mal wurde die Zelle auf 60°C erhitzt, die Anode mit 1,55 cm^3/min 1M MeOH/Wassermischungen gespeist und die Kathode wurde mit 255 cm^3/min trockener Luft gespeist. Der Zellstrom von 3,75 A wurde von der Zelle abgezogen und die Zellspannung überwacht. Der Methanolübergang nahm im Vergleich mit den Proben der Kontrolle A und Kontrolle B um 41 % bzw. 25 % ab, während die Energiedichte um 10 % bzw. 8,2 % abnahm.

ZUSAMMENFASSUNG

[0084] Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren für die Herstellung einer festen Polymerelektrolytmembran bereit, die ein Ionomer aufweist, in das ein Polymer aufgenommen ist, das aus der Gruppe ausgewählt ist bestehend aus einem Polyamin, einem Polyvinylamin und Derivaten derselben, wobei die Membran nach dem Imprägnieren bestrahlt wird. Die Erfindung stellt auch eine mit Katalysator beschichtete Membran und eine Brennstoffzelle bereit, die diese feste Polymerelektrolytmembran aufweist.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen einer festen Polymerelektrolymembran umfassend
a) Imprägnieren einer Folie aus einem Ionomer mit einer Lösung umfassend ein Polyamin, das in einem Lösungsmittel für das Polyamin gelöst ist; und
b) Bestrahlen der Folie.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Ionomer ein fluoriertes Ionomer ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Polyamin ein Polyvinylamin, -amid, -imin und -imid oder Derivate derselben ist.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei das Polyamin Polyvinylpyrrolidon oder Polyethylenimin ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Ionomer ein hochfluoriertes Sulfonsäurepolymer ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei das hochfluorierte Sulfonsäurepolymer eine hochfluorierte Kohlenstoffrückgratkette und eine Seitenkette umfasst, die durch die Formel $-(OCF_2CFR_f)_a-OCF_2CFR'_fSO_2F$ dargestellt ist, wobei R_f und R'_f unabhängig unter F, Cl oder einer perfluorierten Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind und a = 0, 1 oder 2 ist.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das hochfluorierte Sulfonsäurepolymer eine Perfluorkohlenstoffrückgratkette umfasst und die Seitenkette durch die Formel $-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2SO_2F$ dargestellt ist.

8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Ionomer vor der Imprägnierung des Schritts a) in ionischer oder Säureform vorliegt.

9. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Strahlungsdosis etwa 1 bis 150 kGy beträgt.

10. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Polyamin nach Schritt a) in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 25 Gew.-%, auf das Gewicht der Folie bezogen, vorliegt.

11. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Schritt a) bei einer Temperatur von etwa 100°C durchgeführt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Schritt a) bei Raumtemperatur durchgeführt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Lösungsmittel Wasser oder eine Mischung von Wasser und Tetrahydrofuran ist.

14. Membran, die durch das Verfahren nach Anspruch 1 hergestellt wird.

15. Membran- und Elektrodeneinheit, umfassend eine Schicht enthaltend elektrisch leitfähige, katalytisch aktive Teilchen, die auf der Oberfläche einer Membran gebildet werden, die durch das Verfahren nach Anspruch 1 hergestellt wird.

16. Membran nach Anspruch 14, wobei das Polyamin ein Polyvinylamin, -amid, -imin oder -imid oder Derivate derselben ist.

17. Membran nach Anspruch 16, wobei das Polyamin Polyvinylpyrrolidon oder Polyethylenimin ist.

18. Membran nach Anspruch 14, wobei das Ionomer ein hochfluoriertes Sulfonsäurepolymer ist.

19. Membran nach Anspruch 18, wobei das hochfluorierte Sulfonsäurepolymer eine Perfluorkohlenstoffrückgratkette und eine Seitenkette umfasst, die durch die Formel $-(OCF_2CFR_f)_a-OCF_2CFR'_fSO_2F$ dargestellt ist, wobei R_f und R'_f unabhängig unter F, Cl oder einer perfluorierten Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ausgewählt sind und a = 0, 1 oder 2 ist.

20. Membran nach Anspruch 18, wobei das hochfluorierte Sulfonsäurepolymer eine Perfluorkohlenstoffrückgratkette umfasst und die Seitenkette durch die Formel $-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2SO_2F$ dargestellt ist.

21. Membran nach Anspruch 14, wobei das Ionomer hydrolysiert und säureausgetauscht ist.

22. Elektrochemische Zelle umfassend die Membran, die durch das Verfahren nach Anspruch 1 hergestellt ist.

23. Elektrochemische Zelle nach Anspruch 22, die eine Brennstoffzelle ist.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

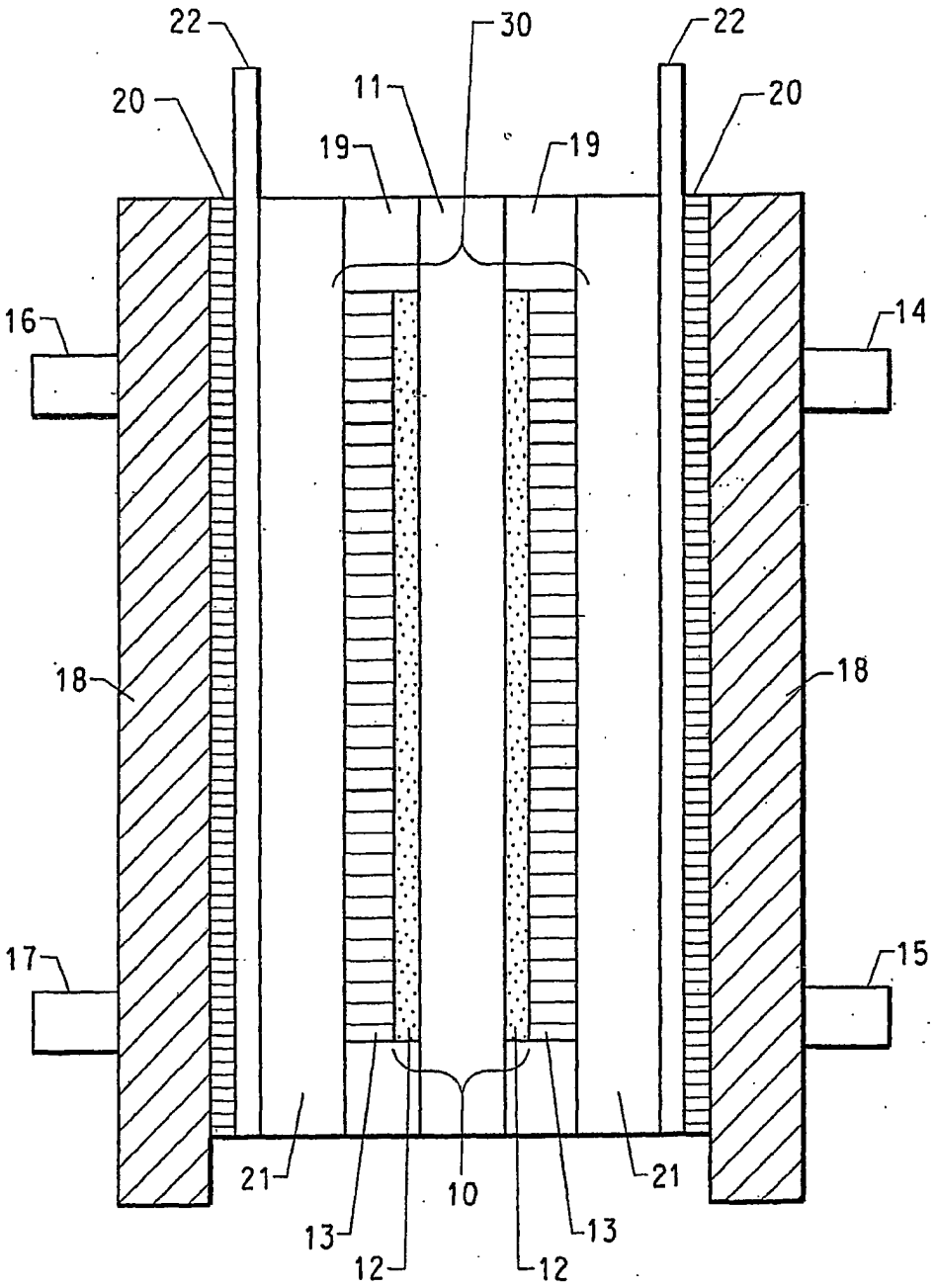


FIG. 1

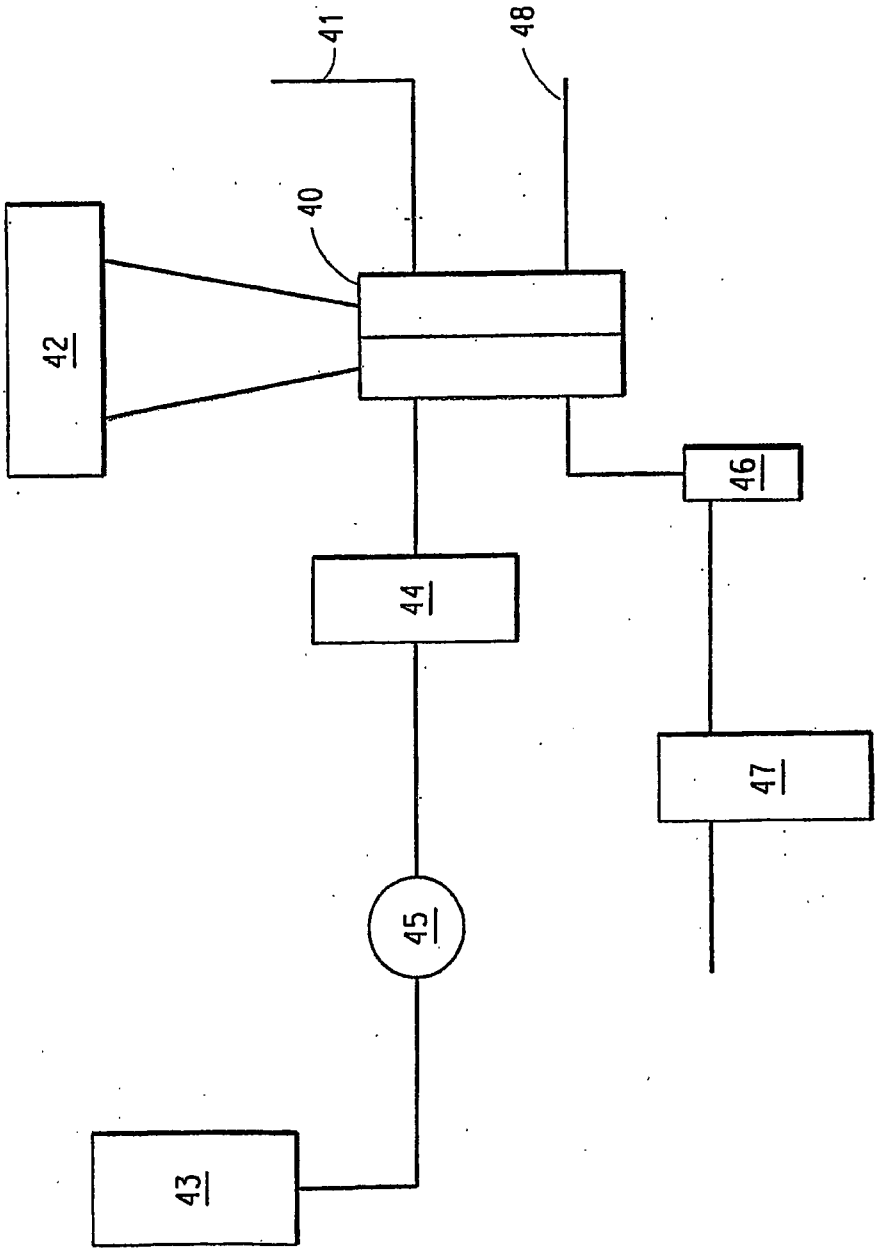


FIG. 2