



(10) **DE 10 2014 206 908 B4** 2021.05.20

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2014 206 908.4**
(22) Anmeldetag: **10.04.2014**
(43) Offenlegungstag: **15.10.2015**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **20.05.2021**

(51) Int Cl.: **B01J 47/12 (2017.01)**
H01M 8/10 (2016.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
**LEIBNIZ-INSTITUT FÜR POLYMERFORSCHUNG
DRESDEN e.V., 01069 Dresden, DE**

(72) Erfinder:
Meier-Haack, Jochen, 01259 Dresden, DE

(74) Vertreter:
**Rauschenbach Patentanwälte
Partnerschaftsgesellschaft mbB, 01187 Dresden,
DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

US	6 495 209	B1
US	2003 / 0 017 386	A1
US	5 362 582	A
US	4 528 058	A
WO	93/ 01 622	A1

(54) Bezeichnung: **Verstärkte Ionenaustauschermembranen**

(57) Hauptanspruch: Verstärkte Ionenaustauschermembranen, mindestens bestehend aus einem netzwerkartigen Verstärkungsmaterial und einem Ionenaustauschermaterial, wobei die gesamte Oberfläche der Membran vollständig aus Ionenaustauschermaterial gebildet ist, und die Ionenleitfähigkeit der Ionenaustauschermembran durch das Ionenaustauschermaterial realisiert wird, und wobei das netzwerkartige Verstärkungsmaterial jeweils funktionelle Gruppen enthaltende Glasfasern oder aromatische Polyester oder Polyolefine oder Poly(arylenether) oder Poly(arylen-sulfide) oder Poly(arylenethersulfone) oder Poly(arylensulfidsulfone) oder Poly(arylensulfone) oder Poly(arylenetherketone) oder Poly(arylenether-etherketone) oder Polybenzimidazole oder Polyperfluorolefine sind, wobei als funktionelle Gruppen des netzwerkartigen Verstärkungsmaterials Sulfonsäuregruppen oder Carbonsäuregruppen oder Aminogruppen oder Phosphonsäuregruppen oder Imidazolgruppen oder Sulfonimidgruppen oder Sulfonamidgruppen oder quartäre Ammoniumgruppen oder quartäre Phosphoniumgruppen oder Hydroxygruppen oder Epoxygruppen vorhanden sind, die mit dem Ionenaustauschermaterial mindestens eine Wechselwirkung in Form einer physikalischen oder chemischen Bindung und/oder einer ionischen Wechselwirkung und/oder einer Wasserstoffbrückenbindung eingehen.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Chemie und betrifft verstärkte Ionenaustauschermembranen, wie sie beispielsweise als Ionen leitende Membranen in Brennstoffzellen oder anderen elektrochemischen Prozessen zum Einsatz kommen können.

[0002] Verschiedene verstärkte Ionenaustauschermembranen sind bekannt und kommerziell erhältlich.

[0003] Gemäß der US 2011 / 0 008 708 A1 ist eine verstärkte Elektrolytmembran für Brennstoffzellenanwendungen bekannt, bei der ein poröses Substrat aus verstemtem PTFE mit einer flüssigen Polyelektrolytdispersion imprägniert wird. Diese Membran weist unter Normalbedingungen eine Zugfestigkeit von größer 70 N/mm² auf.

[0004] Nach der WO 90 / 06 337 A1 ist eine abrieb- und reißfeste Kompositmembran bekannt, die aus einem perfluorierten Ionenaustauschermaterial besteht, auf welches ein poröses Verstärkungsmaterial aus expandiertem Polytetrafluorethylen laminiert worden ist.

[0005] Aus der EP 1 674 508 B1 ist eine Ionenaustauschermembran bekannt, die aus einem perfluorierten Vlies und einem perfluorierten Ionenaustauschermaterial besteht. Die Membran wird durch Tränken des Vlies mit einer Lösung aus dem perfluorierten Ionenaustauschermaterial und nachfolgendes Laminiert hergestellt.

[0006] In der WO 2010 / 098 398 A1 ist eine verstärkte Ionenaustauschermembran für Brennstoffzellen auf der Basis eines perfluorierten Vlies und eines Ionenaustauschermaterials offenbart, die einen E-Modul bei 90 °C von > 108 MPa und bei 210 °C von < 40 MPa aufweist.

[0007] Gemäß der EP 2 190 047 A1 ist eine verstärkte Membran aus mindestens einem flächigen porösen Verstärkungsmaterial und mindestens zwei Ionenaustauschermembranen bekannt, wobei die Membranen auf beiden Seiten des Verstärkungsmaterials aufgebracht und die Poren des Verstärkungsmaterials mit Ionenaustauschermaterial gefüllt sind. Zusätzlich enthält das Verstärkungsmaterial einen Peroxid zerstörenden Katalysator. Als Verstärkungsmaterial ist PTFE und als Ionenaustauschermaterial ist Nafion angegeben. Nafion ist ein sulfoniertes Tetrafluorethylen-Polymer (PTFE), und bildet eine gänzlich neue Gruppe von Polymeren, den sogenannten Ionomeren (Wikipedia Stichwort Nafion).

[0008] Aus der DE 11 2009 002 507 T5 ist eine mit Nafionlösung imprägnierte PTFE Membran bekannt, die zusätzlich einen Radikal-/Peroxidfänger enthält.

[0009] Nach der EP 2 133 947 A1 ist eine verstärkte Membran auf der Basis von Nafion und Polyethylen-naphthalat bekannt, wobei das Polyethylen-naphthalat mit einem Acrylpolymer modifiziert ist, wodurch eine verbesserte Haftfestigkeit zwischen dem Verstärkungsmaterial Polyethylen-naphthalat und dem Elektrolytmaterial Nafion erreicht wird. Dabei wird das Polyethylen-naphthalat als Verstärkungsmaterial als Rahmen um die äußeren Ränder der Membran aufgebracht.

[0010] Gemäß der EP 2 466 674 A1 ist eine Membranelektrodeneinheit bekannt, die durch einen Rahmen aus einem Thermoplast verstärkt wird. Der Rahmen wird im Spritzgussverfahren erhalten.

[0011] Aus der WO 2011 / 028 998 A1 ist eine verstärkte Membran auf der Basis von Nafion für den Einsatz in DMFC (Direktmethanolbrennstoffzelle) bekannt. Das Verstärkungsmaterial besteht aus einem hochfluorierten nichtionischen Polymer, wie PTFE oder Copolymere aus Tetrafluorethylen und Perfluorvinylethern.

[0012] Weiterhin ist eine verstärkte Ionenaustauschermembran auf der Basis von Nafion und porösem expandiertes Polytetrafluorethylen (ePTFE) mit einer Dicke von ca. 22 µm bekannt, die durch einen Sprühprozess hergestellt wird. Diese Membran zeigt trotz relativ hoher Gasdurchlässigkeit im Vergleich zu unverstärktem Nafion eine hohe Leistungsdichte J. Shim et al., J. Power Sources 109, 2002, 2, 412-417

[0013] Ebenfalls bekannt sind verstärkte Ionenaustauschermembranen auf der Basis von Nafion und ePTFE, die eine deutlich verbesserte Wasseraufnahme und mechanische Eigenschaften der feuchten Membranen im Vergleich zu unverstärktem Nafion aufweisen F. Liu et al., J. Membr. Sci. 212, 2003, 1-2, 213-223

[0014] Auch bekannt sind Kompositmembranen aus einem sulfonierten Poly(arylenethersulfon) (SPSU), in die ein poröser ePTFE-Film eingearbeitet ist. Zur Verbesserung des Benetzungsverhaltens sind 50 Vol.-%

n-Butanol der SPSU-Lösung (in DMSO) zugegeben worden. Weiterhin wurden die ePTFE-Filme thermisch in Wasserstoffperoxid/Ammoniak-Lösung und Schwefelsäurelösung für jeweils 24 h bei 80°C vorbehandelt, wodurch der Wasserkontaktwinkel der Membran etwas abgesenkt werden konnte X. Zhu et al., J. Mater. Chem. 17, 2007, 4, 386-397

[0015] Nachteilig bei den bekannten technischen Lösungen ist, dass poröse Filme aus PTFE als Verstärkungsmaterial eingesetzt werden, welches auf Grund der geringen Oberflächenenergie bekanntermaßen eine hohe Inkompatibilität insbesondere zu polaren Materialien, wie Ionomeren z. B. auf Basis sulfonierter aromatischer Polymere, aufweist. Hieraus ergeben sich nur geringe Wechselwirkungen zwischen dem Verstärkungsmaterial und dem Ionomer, was zu unzureichenden mechanischen Eigenschaften durch Delamination insbesondere bei Kontakt mit Wasser für den Einsatz in der Praxis führt.

[0016] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Angabe von verstärkten Ionenaustauschermembranen, die eine verbesserte mechanische Festigkeit und Stabilität im Kontakt mit Wasser aufweisen.

[0017] Die Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen angegebene Erfindung gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

[0018] Die erfindungsgemäßen verstärkten Ionenaustauschermembranen bestehen mindestens aus einem netzwerkartigen Verstärkungsmaterial und einem Ionenaustauschermaterial, wobei die gesamte Oberfläche der Membran vollständig aus Ionenaustauschermaterial gebildet ist, und die Ionenleitfähigkeit der Ionenaustauschermembran durch das Ionenaustauschermaterial realisiert wird und wobei das netzwerkartige Verstärkungsmaterial jeweils funktionelle Gruppen enthaltende Glasfasern oder aromatische Polyester oder Polyolefine oder Poly(arylenether) oder Poly(arylensulfide) oder Poly(arylenethersulfone) oder Poly(arylensulfidsulfone) oder Poly(arylensulfone) oder Poly(arylenetherketone) oder Poly(arylenether-etherketone) oder Polybenzimidazole oder Polyperfluorolefine sind, wobei als funktionelle Gruppen des netzwerkartigen Verstärkungsmaterials Sulfonsäuregruppen oder Carbonsäuregruppen oder Aminogruppen oder Phosphonsäuregruppen oder Imidazolgruppen oder Sulfonimidgruppen oder Sulfonamidgruppen oder quartäre Ammoniumgruppen oder quartäre Phosphoniumgruppen oder Hydroxygruppen oder Epoxygruppen vorhanden sind, die mit dem Ionenaustauschermaterial mindestens eine Wechselwirkung in Form einer physikalischen oder chemischen Bindung und/oder einer ionischen Wechselwirkung und/oder einer Wasserstoffbrückenbindung eingehen.

[0019] Vorteilhafterweise sind das netzwerkartige Material vollständig von dem Ionenaustauschermaterial umgeben und alle Öffnungen/Hohlräume des Netzwerkes mit Ionenaustauschermaterial gefüllt.

[0020] Ebenfalls vorteilhafterweise ist als netzwerkartiges Verstärkungsmaterial ein Material eingesetzt, welches für den Einsatz als Ionenaustauschermembran mechanisch und thermisch stabil ist und/oder inert oder nicht reaktiv ist gegenüber den Einsatzbedingungen als Ionenaustauschermembran und weiterhin eine geringe oder keine Flächenquellung aufweist.

[0021] Ebenfalls vorteilhaft ist es, wenn das netzwerkartige Verstärkungsmaterial in Form eines strukturierten oder unstrukturierten textilen Flächengebildes vorhanden ist, wobei noch vorteilhafterweise das netzwerkartige Verstärkungsmaterial in Form eines Gewebes, Gewirkes, Geleges, Geflechtes oder Filzes vorhanden ist.

[0022] Weiterhin vorteilhaft ist es, wenn als Ionenaustauschermaterial funktionelle Gruppen enthaltende statistische Copolymere oder funktionelle Gruppen enthaltende Blockcopolymere aus den Verbindungsklassen Poly(arylenether) oder Poly(arylensulfide) oder Poly(arylenethersulfone) oder Poly(arylensulfidsulfone) oder Poly(arylensulfone) oder Poly(arylenetherketone) oder Poly(arylenetheretherketone) oder Polybenzimidazole oder Polyperfluoralkylsulfone oder Polyperfluor(arylenether) oder Polyperfluor(arylensulfide) oder Polyperfluor(arylenketone) oder Polyperfluor(arylensulfone) oder Mischungen dieser Polymere vorhanden sind.

[0023] Und auch vorteilhaft ist es, wenn die funktionellen Gruppen des netzwerkartigen Verstärkungsmaterials eine chemische Bindung mit dem Ionenaustauschermaterial eingehen.

[0024] Mit der erfindungsgemäßen Lösung wird es erstmals möglich, verstärkte Ionenaustauschermembranen anzugeben, die eine verbesserte mechanische Festigkeit und Stabilität im Kontakt mit Wasser aufweisen.

[0025] Erreicht wird dies durch verstärkte Ionenaustauschermembranen, die mindestens aus einem netzwerkartigen Verstärkungsmaterial und einem Ionenaustauschermaterial bestehen. Dabei muss das Ionenaustauschermaterial das netzwerkartige Verstärkungsmaterial mindestens in einem solchen Maß umgeben, dass

mindestens die gesamte Oberfläche der Membran vollständig aus Ionenaustauschermaterial gebildet ist. Weiterhin ist mindestens die Ionenleitfähigkeit der Ionenaustauschermembran durch das Ionenaustauschermaterial realisiert. Ebenfalls ist das netzwerkartige Verstärkungsmaterial mit funktionellen Gruppen versehen, die mit dem Ionenaustauschermaterial mindestens eine Wechselwirkung eingehen.

[0026] Vorteilhafterweise sind alle Öffnungen/Hohlräume des Netzwerkes des Verstärkungsmaterials mit Ionenaustauschermaterial möglichst vollständig gefüllt und die Stege der netzwerkartigen Struktur des Verstärkungsmaterials sind möglichst allseitig von Ionenaustauschermaterial umgeben. Es ist jedoch auch möglich, dass das Verstärkungsmaterial von zwei folienartigen Ionenaustauschermaterialien oben und unten bedeckt ist.

[0027] Unter der Porosität des netzwerkartigen Verstärkungsmaterials soll im Rahmen dieser Erfindung in erster Linie die offenzellige Struktur des Netzwerkes, also die Zellen, verstanden werden. Ebenfalls kann das Material der Stege des Netzwerkes eine Porosität mit offenen und geschlossenen Poren oder Hohlräumen aufweisen, wobei die offenen Poren oder Hohlräume ebenfalls mit Ionenaustauschermaterial gefüllt sein können. Alle Zellen, Poren und Hohlräume des Netzwerkes des Verstärkungsmaterials müssen in einem solchen Maß gefüllt sein, dass mindestens die Ionenleitfähigkeit der Ionenaustauschermembran realisiert ist und weiterhin eine elektrische und Elektronenleitfähigkeit der Ionenaustauschermembran im Wesentlichen verhindert ist.

[0028] Als netzwerkartiges Verstärkungsmaterial kann vorteilhafterweise ein Material eingesetzt werden, welches für den Einsatz als Ionenaustauschermembran mechanisch und thermisch stabil ist und/oder inert oder nicht reaktiv ist gegenüber den Einsatzbedingungen als Ionenaustauschermembran und weiterhin eine geringe oder keine Flächenquellung aufweist.

[0029] Vorteilhafterweise sind diese Netzwerke aus Glasfasern oder Polymeren.

[0030] Als polymeres netzwerkartiges Verstärkungsmaterial können vorteilhafterweise funktionelle Gruppen enthaltende aromatische Polyester oder Polyolefine oder Poly(arylenether) oder Poly(arylensulfide) oder Poly(arylenethersulfone) oder Poly(arylensulfidsulfone) oder Poly(arylensulfone) oder Poly(arylenetherketone) oder Poly(arylenetheretherketone) oder Polybenzimidazole oder Polyperfluorolefine oder Mischungen dieser Materialien vorhanden sein.

[0031] Als funktionelle Gruppen des netzwerkartigen Verstärkungsmaterials sind vorteilhafterweise Sulfonsäuregruppen und/oder Carbonsäuregruppen und/oder Aminogruppen und/oder Phosphonsäuregruppen und/oder Imidazolgruppen und/oder Sulfonimidgruppen und/oder Sulfonamidgruppen und/oder quartäre Ammoniumgruppen und/oder quartäre Phosphoniumgruppen und/oder Hydroxygruppen oder Epoxygruppen vorhanden.

[0032] Die netzwerkartigen Verstärkungsmaterialien können vorteilhafterweise in Form eines strukturierten oder unstrukturierten textilen Flächengebildes vorhanden sein, welches auch vorteilhafterweise ein Gewebe, Gewirke, Gelege, Geflecht oder Filz ist.

[0033] Die Ionenaustauschermaterialien sind vorteilhafterweise funktionelle Gruppen enthaltende statistische Copolymere oder Blockcopolymere der Verbindungsklassen Poly(arylenether) oder Poly(arylensulfide) oder Poly(arylenethersulfone) oder Poly(arylensulfidsulfone) oder Poly(arylensulfone) oder Poly(arylenetherketone) oder Poly(arylenetheretherketone) oder Polybenzimidazole oder Polyperfluoralkylsulfone oder Polyperfluor(arylenether) oder Polyperfluor(arylensulfide) oder Polyperfluor(arylenketone) oder Polyperfluor(arylensulfone) oder Mischungen dieser Materialien.

[0034] Erfindungswesentlich ist, dass das netzwerkartige Verstärkungsmaterial funktionelle Gruppen aufweist, die mit dem Ionenaustauschermaterial mindestens eine Wechselwirkung eingegangen sind.

[0035] Derartige Wechselwirkungen können vorteilhafterweise in Form einer physikalischen oder chemischen Bindung und/oder einer ionischen Wechselwirkung und/oder einer Wasserstoffbrückenbindung vorliegen, wobei eine chemische Bindung vorzuziehen und eine stabile und feste Kopplung des netzwerkartigen Verstärkungsmaterials mit dem Ionenaustauschermaterial ergibt. Dadurch wird eine besonders gute mechanische und thermische Festigkeit der verstärkten Ionenaustauschermembran erreicht.

[0036] Die erfindungsgemäßen verstärkten Ionenaustauschermembranen weisen sowohl gegenüber unverstärkten Ionenaustauschermaterialien aus dem gleichen Ionenaustauschermaterial als auch gegenüber ver-

stärkten Ionenaustauschermembranen aus anderen Materialien jeweils mit ähnlicher Ionenaustauscherkapazität eine deutlich geringere Wasseraufnahme und eine deutlich geringere Flächenquellung bei verbesserter mechanischer Festigkeit, sowohl im hydratisierten Zustand als auch bei erhöhten Temperaturen auf. Die erhöhte mechanische Festigkeit der verstärkten Ionenaustauschermembran wird durch einen erhöhten E-Modul angegeben.

Die erfindungsgemäßen verstärkten Ionenaustauschermembranen weisen E-Module im trockenen Zustand von > 700 MPa und im nassen Zustand bei sehr geringer Flächenquellung von > 200 MPa.

Ebenfalls zeigen sie eine sehr geringe Wasseraufnahme und eine sehr geringe Flächenquellung.

Auch bei erhöhten Temperaturen ($\leq 100\text{ °C}$) und unter Normaldruck bleiben diese verbesserten mechanischen Eigenschaften und Stabilität im Kontakt mit Wasser erhalten.

Diese Eigenschaften können in Abhängigkeit von der gewählten Wechselwirkung der funktionellen Gruppen des netzwerkartigen Verstärkungsmaterial mit dem Ionenaustauschermaterial in einem gewissen Bereich variiert und eingestellt werden. Je fester die Bindung durch die Wechselwirkung der Materialien ist, umso stabiler sind die Verbesserungen der Eigenschaften.

[0037] Ziel der Entwicklung von Ionenaustauschermembranen sind möglichst geringe Dicken der Membranen. Durch die erfindungsgemäße netzwerkartige Struktur des Verstärkungsmaterial und eine zwar möglichst vollständige Bedeckung des Verstärkungsmaterial mit Ionenaustauschermaterial in der Fläche jedoch auch hier nur mit geringer Dicke, kann eine verstärkte Ionenaustauschermembran von sehr geringer Dicke, vorteilhafterweise von 20 bis 40 μm , erreicht werden, die eine hohe mechanische Stabilität für die Produktion und den Einsatz in praktischen Anwendungen aufweisen.

[0038] Hergestellt werden die erfindungsgemäßen verstärkten Ionenaustauschermembranen, indem ein netzwerkartiges Verstärkungsmaterial, beispielsweise in Form einer Folie, mit einem Ionenaustauschermaterial umgeben wird, beispielsweise durch Laminieren, Gießen, Tauchen, Sprühen. Anschließend wird die so erzeugte verstärkte Ionenaustauschermembran getrocknet und kann dann eingesetzt werden.

[0039] Nachfolgend wird die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Vergleichsbeispiel 1

[0040] Aus 1 g Polyarylenether (Ionenaustauscherkapazität (IEC) 1,98 mmol/g) und 20 ml N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) als Lösungsmittel wird eine Lösung mit einer Konzentration von 50 g/l hergestellt. Diese Lösung wird mit einem Rakel auf eine Glasplatte aufgebracht und ein Film mit einer Dicke von 700 μm hergestellt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum verdampft, so dass eine Folie aus netzwerkartigem Verstärkungsmaterial mit einer durchschnittlichen Dicke von 40 μm vorliegt. Durch Einlegen der Glasplatte mit der Folie in ein Wasserbad wird die Folie von der Glasplatte gelöst. Reste des Lösungsmittels werden durch Waschen der Folie in Wasser, 2N Schwefelsäure und Wasser bei 80 $^{\circ}\text{C}$ entfernt. Nachfolgend wird die Folie im Vakuum bei 100 $^{\circ}\text{C}$ getrocknet. Die Ergebnisse der mechanischen Prüfung sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Vergleichsbeispiel 2

[0041] Ein Gewebe, bestehend aus Polyetheretherketon (PEEK) (Dicke 22 μm , Maschenweite 190 μm ; Fadendurchmesser 40 μm) wird in einen Rahmen eingespannt (aktive Fläche 100 cm^2) und mit einer Lösung bestehend aus 0,70 g eines sulfonierten Polyarylenethers (IEC 1.98 mmol/g) in 15 mL NMP, getränkt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgedampft und die Membran durch einlegen in Wasser vom Rahmen gelöst. Reste von Lösungsmittel werden durch Behandeln der Membran mit Wasser, 2N Schwefelsäure und Wasser bei 80 $^{\circ}\text{C}$ ausgewaschen. Abschließend wird die Membran im Vakuum bei 100 $^{\circ}\text{C}$ getrocknet.

Beispiel 3

[0042] Ein Gewebe, bestehend aus PEEK (Dicke 22 μm , Maschenweite 190 μm ; Fadendurchmesser 40 μm) wird für 5 min in eine Lösung bestehend aus 0,1 mol/l Chlorsulfonsäure in Hexan eingelegt und anschließend mit Hexan gewaschen. Nach dem Trocknen wird das modifizierte Gewebe in einen Rahmen eingespannt (aktive Fläche 100 cm^2) und mit einer Lösung bestehend aus 0,70 g eines sulfonierten Polyarylenethers (IEC 1.98 mmol/g) in 15 mL NMP, getränkt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgedampft und die Membran durch einlegen in Wasser vom Rahmen gelöst. Reste von Lösungsmittel werden durch Behandeln der Membran mit Wasser, 2N Schwefelsäure und Wasser bei 80 $^{\circ}\text{C}$ ausgewaschen. Abschließend wird die Membran im Vakuum bei 100 $^{\circ}\text{C}$ getrocknet.

Beispiel 4

[0043] Ein Gewebe, bestehend aus PEEK (Dicke 22µm, Maschenweite 190 µm; Fadendurchmesser 40 µm) wird für 5 min in eine Lösung bestehend aus 0,1 mol/l Chlorsulfonsäure in Hexan eingelegt und anschließend mit Hexan gewaschen. Die Sulfonsäurechloridgruppen werden durch Behandlung des Gewebes mit heißem Wasser hydrolysiert. Nach dem Trocknen wird das modifizierte Gewebe in einen Rahmen eingespannt (aktive Fläche 100 cm²) und mit einer Lösung bestehend aus 0,70 g eines sulfonierten Polyarylenethers (IEC 1.98 mmol/g) in 15 mL NMP, getränkt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgedampft und die Membran durch einlegen in Wasser vom Rahmen gelöst. Reste von Lösungsmittel werden durch Behandeln der Membran mit Wasser, 2N Schwefelsäure und Wasser bei 80°C ausgewaschen. Abschließend wird die Membran im Vakuum bei 100°C getrocknet.

Beispiel 5

[0044] Ein Gewebe, bestehend aus PEEK (Dicke 22µm, Maschenweite 190 µm; Fadendurchmesser 40 µm) wird für 5 min in eine Lösung bestehend aus 0,1 mol/l Chlorsulfonsäure in Hexan eingelegt und anschließend mit Hexan gewaschen.

[0045] Anschließend wird das Gewebe in einer konzentrierten wässrigen Ammoniaklösung für 1 Stunde bei 60°C behandelt. Nach dem Trocknen wird das modifizierte Gewebe in einen Rahmen eingespannt (aktive Fläche 100 cm²) und mit einer Lösung bestehend aus 0,70 g eines sulfonierten Polyarylenethers (IEC 1.98 mmol/g) in 15 mL NMP, getränkt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgedampft und die Membran durch einlegen in Wasser vom Rahmen gelöst. Reste von Lösungsmittel werden durch Behandeln der Membran mit Wasser, 2N Schwefelsäure und Wasser bei 80°C ausgewaschen. Abschließend wird die Membran im Vakuum bei 100°C getrocknet.

Tabelle 1

Beispiel	Dicke (µm)	WA (%) ^a	ΔF(%) ^b	ΔD (%) ^c	IEC (mmol/g)	E _{trocken} (MPa)	E _{nass} ^d (MPa)
1	40	170	180	40	1,98	831	305
2	40	62	15	52	1.70	933	600
3	40	65	12	55	1.75	950	653
4	40	58	13	53	1.75	870	635
5	40	55	10	51	1.60	1050	700

^a WA = Wasseraufnahme; ^b ΔF = Flächenquellung; ^c ΔD = Dickenquellung
diese drei Werte wurden nach Lagerung der Proben für 24h in Wasser bei 80°C bestimmt
^d nach Lagerung in Wasser bei 25°C bestimmt

Patentansprüche

1. Verstärkte Ionenaustauschermembranen, mindestens bestehend aus einem netzwerkartigen Verstärkungsmaterial und einem Ionenaustauschermaterial, wobei die gesamte Oberfläche der Membran vollständig aus Ionenaustauschermaterial gebildet ist, und die Ionenleitfähigkeit der Ionenaustauschermembran durch das Ionenaustauschermaterial realisiert wird, und wobei das netzwerkartige Verstärkungsmaterial jeweils funktionelle Gruppen enthaltende Glasfasern oder aromatische Polyester oder Polyolefine oder Poly(arylenether) oder Poly(arylensulfide) oder Poly(arylenethersulfone) oder Poly(arylensulfidsulfone) oder Poly(arylensulfone) oder Poly(arylenetherketone) oder Poly(arylenether-etherketone) oder Polybenzimidazole oder Polyperfluorolefine sind, wobei als funktionelle Gruppen des netzwerkartigen Verstärkungsmaterials Sulfonsäuregruppen oder Carbonsäuregruppen oder Aminogruppen oder Phosphonsäuregruppen oder Imidazolgruppen oder Sulfonimidgruppen oder Sulfonamidgruppen oder quartäre Ammoniumgruppen oder quartäre Phosphoniumgruppen oder Hydroxygruppen oder Epoxygruppen vorhanden sind, die mit dem Ionenaustauschermaterial mindestens eine Wechselwirkung in Form einer physikalischen oder chemischen Bindung und/oder einer ionischen Wechselwirkung und/oder einer Wasserstoffbrückenbindung eingehen.

2. Verstärkte Ionenaustauschermembranen nach Anspruch 1, bei denen das netzwerkartige Material vollständig von dem Ionenaustauschermaterial umgeben und alle Öffnungen/Hohlräume des Netzwerkes mit Ionenaustauschermaterial gefüllt sind.

3. Verstärkte Ionenaustauschermembranen nach Anspruch 1, bei denen als netzwerkartiges Verstärkungsmaterial ein Material eingesetzt ist, welches für den Einsatz als Ionenaustauschermembran mechanisch und thermisch stabil ist und/oder inert oder nicht reaktiv ist gegenüber den Einsatzbedingungen als Ionenaustauschermembran und weiterhin eine geringe oder keine Flächenquellung aufweist.

4. Verstärkte Ionenaustauschermembranen nach Anspruch 1, bei denen das netzwerkartige Verstärkungsmaterial in Form eines strukturierten oder unstrukturierten textilen Flächengebildes vorhanden ist.

5. Verstärkte Ionenaustauschermembranen nach Anspruch 4, bei denen das netzwerkartige Verstärkungsmaterial in Form eines Gewebes, Gewirkes, Geleges, Geflechtes oder Filzes vorhanden ist.

6. Verstärkte Ionenaustauschermembranen nach Anspruch 1, bei denen als Ionenaustauschermaterial funktionelle Gruppen enthaltende statistische Copolymere oder funktionelle Gruppen enthaltende Blockcopolymere aus den Verbindungsklassen Poly(arylenether) oder Poly(arylensulfide) oder Poly(arylenethersulfone) oder Poly(arylensulfidsulfone) oder Poly(arylensulfone) oder Poly(arylenetherketone) oder Poly(arylenetheretherketone) oder Polybenzimidazole oder Polyperfluoralkylsulfone oder Polyperfluor(arylenether) oder Polyperfluor(arylensulfide) oder Polyperfluor(arylenketone) oder Polyperfluor(arylensulfone) oder Mischungen dieser Polymere vorhanden sind.

7. Verstärkte Ionenaustauschermembranen nach Anspruch 1, bei denen die funktionellen Gruppen des netzwerkartigen Verstärkungsmaterials eine chemische Bindung mit dem Ionenaustauschermaterial eingehen.

Es folgen keine Zeichnungen