(19) Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2004 023 586 A1** 2005.12.08

(12) # Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2004 023 586.4**
(22) Anmeldetag: **13.05.2004**
(43) Offenlegungstag: **08.12.2005**

(51) Int Cl.[7]: **C08G 77/04**
C08G 77/28, C08G 77/14, C08G 77/26, C08G 77/38, B01D 71/70, C07F 7/10, H01M 8/02

(71) Anmelder:
Universität Bremen, 28359 Bremen, DE

(74) Vertreter:
Eisenführ, Speiser & Partner, 28195 Bremen

(72) Erfinder:
Soltmann, Christian, 28259 Bremen, DE; Ellenberg, Christian, 28219 Bremen, DE; Wilhelm, Michaela, 28844 Weyhe, DE; Jeske, Michael, 26180 Rastede, DE; Koch, Dietmar, 28359 Bremen, DE; Grathwohl, Georg, 28207 Bremen, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
DE 35 18 881 A1
AT 69 246
FR 26 70 212 A1
US 38 84 886 A
US 26 70 212 A1
US 63 10 199 B1
Makromol. Chem., 1990, Bd. 191, H. 3, S. 497-503;
ACS Symp. Ser., 1987, Bd. 360, S. 333-344;
Chem. Mater., 1989, Bd. 1, H. 6, S. 572-4 (CA-Referat 1990. Bd. 112, Nr. 21359v);

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Protonenleitfähiges, vernetztes Heteropolysiloxan, protonenleitfähige Membran und Verfahren zu deren Herstellung**

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein protonenleitfähiges, vernetztes Heteropolysiloxan mit einem Polysiloxan-Grundgerüst, umfassend
- Sulfonsäure- und/oder Carboxyl-Gruppen, die jeweils über einen organischen Spacer an jeweilige Si-Atome des Polysiloxan-Grundgerüsts gebunden sind, sowie
entweder (a)
- im Ring stickstoffhaltige aromatische Heterocyclen, die jeweils über einen eine Amidfunktion umfassenden organischen Spacer an jeweilige Si-Atome des Polysiloxan-Grundgerüsts gebunden sind
oder (b)
- im Ring stickstoffhaltige aromatische Heterocyclen, die jeweils über einen organischen Spacer an jeweilige Si-Atome des Polysiloxan-Grundgerüsts gebunden sind, mit der Maßgabe, dass das vernetzte Heteropolysiloxan kein (Co-)Polymer auf Basis von styrylfunktionalisiertem Silan ist.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft protonenleitfähige, vernetzte Heteropolysiloxane mit einem Polysiloxan-Grundgerüst, die Sulfonsäuregruppen- und/oder Carboxyl-Gruppen sowie im Ring stickstoffhaltige aromatische Heterocyclen umfassen, die jeweils über einen organischen Spacer an jeweilige Si-Atome des Polysiloxan-Grundgerüsts gebunden sind. Die Erfindung betrifft zudem entsprechende protonenleitfähige Membranen, insbesondere zur Verwendung in Brennstoffzellen, sowie Verfahren zur Herstellung des Heteropolysiloxans bzw. der Membran.

[0002] Protonenleitfähige Membranen werden zur Herstellung von Polymerelektrolyt-Membran-Brennstoffzellen (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEM-FC) benötigt, die eine kompakte Bauweise ermöglichen, beispielsweise für mobile Anwendungsfelder (z. B., Laptops, Mobiltelefone, Camcorder etc.). Ein besonderes Interesse besteht an Hochtemperatur-Polymer Elektrolyt Membran Brennstoffzellen (High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, HT-PEMFC) für den Einsatz als Antriebssystem in Kraftfahrzeugen, portable Stromversorgungsaggregate sowie stationäre Applikationen wie Heizungsanlagen. Ziel ist es hierbei, eine gute Protonenleitfähigkeit und geringste Brennstoffpermeation der Polymerelektrolyt-Membran (PEM) über einen breiten Temperaturbereich zu gewährleisten.

[0003] Protonenleitfähige Membranen sollen zum Zwecke einer Verwendung in PEM-FCs insbesondere in Hinsicht auf ihre chemische und auch thermische Stabilität hohen Anforderungen genügen, da sie in einer chemisch äußerst aggressiven Umgebung eingesetzt werden. So ist die Membran in einem aciden Medium beispielsweise dem Oxidationsmittel O_2, intermediär gebildeten Radikalen und auch chemisch aktiven Katalysatormaterialien ausgesetzt, und das bei Temperaturen, welche in Lastspitzen durchaus eine normale Prozesstemperatur (von bisher ca. 80°C) deutlich überschreiten können. Dabei soll die Membran die Permeabilität der Betriebsgase einer PEM-FC dauerhaft möglichst gering halten und bei völliger Isolation gegenüber der Elektronenleitung immer ein hohes Maß an Protonenleitfähigkeit gewährleisten. Zudem soll das Membranmaterial so ausgelegt sein, dass es als Bauteil eines Antriebssystems mit bevorzugt mobiler Anwendung den auftretenden mechanischen Belastungen standhält; das Membranmaterial soll somit eine hohe Festigkeit und eine gute Flexibilität besitzen. Diesen extremen Anforderungen soll das Membranmaterial zumindest über eine gewünschte Betriebsdauer von 4000 Stunden für mobile oder sogar 40000 Betriebsstunden für stationäre Applikationen gerecht werden.

Stand der Technik

[0004] Trotz weltweiter Forschungsaktivitäten sind derzeit nur wenige Polymermembranen für den Einsatz in PEM-FCs kommerziell erhältlich. Eine Übersicht über den Stand der Technik im Bereich der Polymerelektrolyt-Membran-Brennstoffzellen (PEM-FC) für mobile Anwendungen gibt z. B. die deutsche Offenlegungsschrift DE 101 63 518 A1 (Fraunhofer-Gesellschaft). Dieses Dokument offenbart protonenleitfähige, organisch vernetzte Heteropolysiloxane, zu deren Herstellung (1) ein oder mehrere sulfonsäuregruppenhaltige Silane mit mindestens einer hydrolysierbaren Gruppe, (2) ein oder mehrere styrylfunktionalisierte Silane und (3) ein oder mehrere einen stickstoffhaltigen Heterocyclus, eine Aminfunktion oder eine Sulfonamidfunktion tragende Silane mit mindestens einer hydrolysierbaren Gruppe eingesetzt werden. Die styrylfunktionalisierten Silane werden dabei als erforderlich angesehen, um eine Vernetzung der eingesetzten Ausgangsmaterialien zum Membranmaterial zu ermöglichen. In diesem Zusammenhang sei auch auf die Veröffentlichung von Jacob et al. in Electrochimica Acta 84 (2003) 2181–2186 verwiesen, welche der DE 101 63 518 A1 inhaltlich weitgehend entspricht.

[0005] Weitere Dokumente aus dem Stand der Technik zu siliciumorganischen Systemen sind:
JP 2002 309016, JP 2003 277438, JP 2003 331645, WO 03041091
M. Popall, Xin-Min Du, Inorganic-organic copolymers as solid state ionic conductors with grafted anions, Electrochimica Acta (1995) 1377 1383,
L. Depre, M. Ingram, Christine Poinsignon, Michael Popall, Proton conducting sulfon/sulfonamide functionalized materials based on organic-inorganic matrices, Electrochimica Acta (2000) 1377–1383,
S. Li, M. Liu, Synthesis and conductivity of proton-electrolyte membranes based on hybrid inorganic-organic copolymers, Electrochimica Acta 48 (2003) 4271–4276,
J. Kim, I. Honma, Proton conducting polydimethylsiloxane/zirconium oxid hybrid membranes added with phosphotungstic acid, Electrochimica Acta 48 (2003) 3633–3638.

[0006] Weitere Dokumente betreffend Membranmaterialien auf Basis N-haltiger Heterocyclen sind:
M. Schuster, W. H. Meyer, G. Wegner, H. G. Herz, M. Ise, M. Schuster; Proton mobility in oligomer-bound pro-

ton solvents: imidazole immobilization via flexible spacers; Solid State Ionics, 145, 2001, 85,
H. G. Herz, K. D. Kreuer, J. Maier, G. Scharfenberger, M. F. H. Schuster, W. H. Meyer; New fully polymeric proton solvents with high proton mobility; Electrochimica Acta, 2003, Article in press.

Aufgabenstellung

[0007] Es war die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, protonenleitfähige, vernetzte Heteropolysiloxane bzw. Membranen der jeweils eingangs genannten Art anzugeben, die sich insbesondere durch eine hohe Protonenleitfähigkeit, niedrige Gas- und Methanolpermeabilität, hohe Temperaturstabilität, sehr gutes elektrisches Isolationsvermögen sowie sehr gute chemische Resistenz auszeichnen. Die Membranen sollen insbesondere für den Einsatz in (HT-) PEMFC's ((Hochtemperatur-) Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen) geeignet sein, bei denen Betriebstemperaturen von 60–200°C eingestellt sind.

[0008] Vorzugsweise sollten die Heteropolysiloxane bzw. Membranen noch bei Feuchtegehalten < 50 % (r. H.) einsetzbar sein.

[0009] Weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Verfahren zur Herstellung des protonenleitfähigen Heteropolysiloxans bzw. der protonenleitfähigen Membran anzugeben.

[0010] Hinsichtlich des protonenleitfähigen Heteropolysiloxans wird die gestellte Aufgabe gelöst durch ein protonenleitfähiges, vernetztes Heteropolysiloxan mit einem Polysiloxan-Grundgerüst, umfassend

– Sulfonsäure- und/oder Carboxyl-Gruppen, die jeweils über einen organischen Spacer an jeweilige Si-Atome des Polysiloxan-Grundgerüsts gebunden sind, sowie

entweder (a)

– im Ring stickstoffhaltige aromatische Heterocyclen, die jeweils über einen eine Amidfunktion umfassenden organischen Spacer an jeweilige Si-Atome des Polysiloxan-Grundgerüsts gebunden sind

oder (b)

– im Ring stickstoffhaltige aromatische Heterocyclen, die jeweils über einen organischen Spacer an jeweilige Si-Atome des Polysiloxan-Grundgerüsts gebunden sind, mit der Maßgabe, dass das vernetzte Heteropolysiloxan kein (Co-)Polymer auf Basis von styrylfunktionalisiertem Silan ist.

[0011] Hinsichtlich der erfindungsgemäßen Option (a) beruht die Erfindung auf der überraschenden Erkenntnis, dass Heteropolysiloxane, die im Ring stickstoffhaltige aromatische Heterocyclen umfassen, die jeweils über einen eine Amidfunktion umfassenden organischen Spacer an jeweilige Si-Atome des Polysiloxan-Grundgerüst gebunden sind, besonders geeignet sind, um temperaturstabile, elektrisch isolierende (aber dabei sehr gut protonenleitende), chemisch resistente und eine geringe Methanolpermeabilität aufweisende Membranen zum Einsatz in PEM-FCs zu bilden.

[0012] Hinsichtlich der erfindungsgemäßen Option (b) beruht die Erfindung auf der Erkenntnis, dass im Unterschied zu der in der DE 101 63 518 A1 sowie der Veröffentlichung von Jacob et al. (am angegebenen Ort) durchscheinenden Auffassung der Einsatz von styrylfunktionalisiertem Silan als Vernetzungsmittel nicht erforderlich ist, um bei gleichzeitigem Einsatz von Sulfonsäure- und/oder Carboxyl-derivatisierem Silan und N-heteroaromatisch derivatisiertem Silan zu Membranen zu gelangen, die temperaturstabil, elektrisch isolierend (bei gleichzeitiger sehr guter Protonenleitfähigkeit) chemisch resistent sind und geringe Methanolpermeabilität aufweisen.

[0013] Wenngleich erfindungsgemäß gemäß Option (a) die Anwesenheit von styrylfunktionalisiertem Silan als Vernetzungsmittel bei der Herstellung erfindungsgemäßer Heteropolysiloxane nicht ausgeschlossen ist, ist doch hervorzuheben, dass insbesondere dann auf den Einsatz von styrylfunktionalisiertem Silan bei der Herstellung des Heteropolysiloxans verzichtet werden kann, wenn das erfindungsgemäße Heteropolysiloxan im Ring stickstoffhaltige aromatische Heterocyclen (N-Heteroaromaten) besitzt, die jeweils über einen eine Amidfunktion umfassenden organischen Spacer an jeweilige Si-Atome des Polysiloxan-Grundgerüsts gebunden sind. Das vernetzte Heteropolysiloxan ist dann kein (Co-)Polymer auf Basis von styrylfunktionalisiertem Silan.

[0014] Soll aber im Einzelfall bei der erfindungsgemäßen Option (a) zusätzlich ein Teil der Vernetzung über styrylfunktionalisierte Silane erreicht werden, so ist dies natürlich möglich.

[0015] Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, einzelne oder sämtliche im Ring stickstoffhaltigen aromatischen Heterocyclen der erfindungsgemäßen Heteropolysiloxane aus der Gruppe auszuwählen, die aus gegebenenfalls substituiertem Benzimidazol und gegebenenfalls substituiertem Imidazol besteht. Die Verwendung von Benzimidazol-Gruppen und Imidazol-Gruppen in unsubstituierter Form ist bevorzugt.

[0016] Sofern gemäß der erfindungsgemäßen Option (a) im Ring stickstoffhaltige aromatische Heterocyclen über einen eine Amidfunktion umfassenden organischen Spacer an jeweilge Si-Atome des Polysiloxan-Grundgerüst gebunden sind, umfassen diese organischen Spacer vorzugsweise 5–10 Kettenatome, wobei eine Zahl von 5–8 Kettenatome besonders bevorzugt ist. Die Spacer sind dabei kovalent an jeweilige Si-Atome des Polysiloxan-Grundgerüsts gebunden, und die jeweilige Amidfunktion (des Spacers) ist direkt kovalent an den zugehörigen (im Ring stickstoffhaltigen, aromatischen) Heterocyclus gebunden. Vorteilhafterweise sind in einem erfindungsgemäßen Heteropolysiloxan – gemäß Option (a) – einzelne oder sämtliche im Ring stickstoffhaltige aromatische Heterocyclen an jeweilige Si-Atome des Polysiloxan-Grundgerüsts gemäß der Formel Het-C(O)-N(R^3)-R^4-Si* gebunden, worin Het der im Ring stickstoffhaltige aromatische Heterocyclus, R^3 Wasserstoff oder ein aliphatischer oder aromatischer organischer Rest, R^4 eine aliphatische Kette und Si* ein Si-Atom des Polysiloxan-Grundgerüsts ist.

[0017] In einem erfindungsgemäßen Heteropolysiloxan sind vorzugsweise einzelne oder sämtliche Sulfonsäure- und/oder Carboxyl-Gruppen jeweils direkt mit einem aromatischen Ring verbunden, der wiederum jeweils direkt über eine Kette mit 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 Ketten-Atomen an jeweilige Si-Atome des Polysiloxan-Grundgerüsts gebunden ist. Hierbei umfasst die Kette zwischen dem aromatischen Ring und dem jeweiligen Si-Atom vorzugsweise 5 oder 6 Kettenatome und (innerhalb der Kette) zumindest einmalig die Kettenatomabfolge C-N-C. Ähnlich wie in den organischen Spacern zum Verbinden der N-heteroaromatischen Gruppen mit dem Polysiloxan-Grundgerüst ist auch hierbei die Anwesenheit der Gruppierung C(O)-NH-C bevorzugt.

[0018] Das Polysiloxan-Grundgerüst eines erfindungsgemäßen Heteropolysiloxans besitzt vorteilhafterweise eine Netzstruktur, die vollständig oder teilweise durch Hydrolyse und Kondensation von (i) Silanen mit vier, (ii) Silanen mit drei und gegebenenfalls zusätzlich von (iii) Silanen mit zwei hydrolysierbaren Gruppen (bifunktionelle vernetzbare Silane) herstellbar ist. Neben dem Polysiloxan-Grundgerüst können – wie weiter oben bereits angedeutet – weitere Netzwerkstrukturen in erfindungsgemäßen Heteropolysiloxan existieren, z. B. (bei der erfindungsgemäßen Option (a)) als Netzwerkstrukturen, welche durch die Polymerisation von styrylfunktionalisiertem Silan erhalten werden (vgl. DE 101 63 518 A1).

[0019] Bei Einsatz bifunktionell vernetzbarer Silane, wie z. B. Dimethyldimethoxysilan und Diphenyldimethoxysilan, deren chlorierten Varianten wie z.B. Dimethyldichlorsilan und Diphenyldichlorsilan sowie siliciumorganischen (Co-) Polymeren ist eine Aufweitung der Netzstruktur eines erfindungsgemäßen Heteropolysiloxans möglich, beispielsweise um den protonenleitenden Gruppen des Heteropolysiloxans, also der Sulfonsäure- bzw. Carboxyl-Gruppe sowie der N-Heteroaromatischen Gruppe, mehr Raum für Umlagerungsreaktionen zu geben. Das vernetzte Heteropolysiloxan umfasst dann Atomgruppierungen des Typs -O-Si(Phenyl)$_2$-O- und/oder -O-Si(CH$_3$)$_2$-O-.

[0020] Bei Einsatz von Diphenyldimethoxysilan und/oder Dimethyldimethoxysilan umfasst das vernetzte Heteropolysiloxan Atomgruppierungen des Typs -O-Si(Phenyl)$_2$-O-und/oder -O-Si(CH$_3$)$_2$-O-, die flexibilisierend auf das Membranmaterial wirken und seine mechanischen Eigenschaften insgesamt positiv beeinflussen. Die Phenylgruppen können dabei auch Sulfonsäuregruppen-substituiert sein.

[0021] In den erfindungsgemäßen Heteropolysiloxanen liegt das Mengenverhältnis von (i) den im Ring stickstoffhaltigen aromatischen Heterocyclen zu (ii) den Sulfonsäure- und/oder Carboxyl-Gruppen vorteilhafterweise im Bereich von 3:1 bis 1:2, besonders bevorzugt ist jedoch der Bereich von 3:1 bis 1:1. Vorteilhafterweise überwiegt also die Menge der N-heteroaromatischen Gruppe im Vergleich mit der Menge der Sulfonsäure-Gruppen.

[0022] Eine besonders gute Protonenleitfähigkeit ergibt sich für erfindungsgemäße Heteropolysiloxane, wenn in das vernetzte Heteropolysiloxan Imidazole eingelagert sind. Vorteilhafterweise werden zur Synthese der erfindungsgemäßen Heteropolysiloxane (dazu unten mehr) Syntheserouten gewählt, bei denen Imidazol als Nebenprodukt entsteht, das dann bei der Vernetzung zumindest teilweise im Membran-Netzwerk gehalten werden kann.

[0023] Weitere bevorzugte Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Heteropolysiloxane ergeben sich aus

den nachfolgenden Darstellungen zu den erfindungsgemäßen Aspekten (a) Membran und (b) Herstellungsverfahren sowie (c) aus den beigefügten Patentansprüchen.

[0024] Eine erfindungsgemäße protonenleitfähige Membran, die insbesondere zur Verwendung in Brennstoffzellen und vorzugsweise zur Verwendung in HT-PEMFC geeignet ist, die bei Betriebstemperaturen bis 200°C arbeiten sollen, umfasst ein erfindungsgemäßes protonenleitfähiges, vernetztes Heteropolysiloxan sowie gegebenenfalls ein oder mehrere Co-Polymere, wobei insbesondere die Anwesenheit von Co-Polymeren, welche die Flexibilität des protonenleitfähigen, vernetzten Heteropolysiloxans erhöhen, bevorzugt ist.

[0025] Erfindungsgemäße Membranen sind vorzugsweise auch geeignet für einzelne oder mehrere der folgenden Applikationen: Ionenaustauschermaterial, elektrochemische Zellen, Elektrolysezellen, sekundäre Batterien, Gastrennung, Umkehrosmose, Elektrodialyse.

[0026] Ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Heteropolysiloxans bzw. einer erfindungsgemäßen Membran umfasst die folgenden Schritte:
Hydrolysieren und Kondensieren einer in einer Flüssigkeit gelösten Mischung umfassend (i) ein eine Sulfonsäure- oder Carboxyl-Gruppe tragendes Silan, (ii) ein einen stickstoffhaltigen aromatischen Heterocyclus umfassendes Silan sowie gegebenenfalls (iii) weitere Silane, wobei (a) der stickstoffhaltige Heterocyclus des einen stickstoffhaltigen Heterocyclus umfassenden Silans über einen eine Amidfunktion umfassenden organischen Spacer an das zugehörige Silan-Si-Atom gebunden ist und/oder (b) keine styrylfunktionalisierten Silane bei der Herstellung des Heteropolysiloxans vernetzt werden.

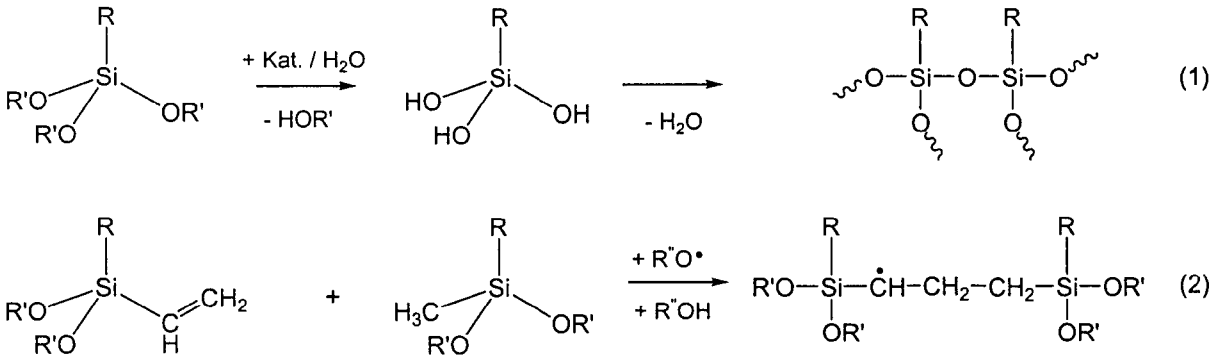
[0027] Vorteilhafterweise wird dabei das eine Sulfonsäure- oder Carboxyl-Gruppe tragende Silan ausgewählt aus der Gruppe der Silane der Formel $P_aR^1{}_bSiX_{4-a-b}$, worin P die Bedeutung $HOSO_2$-R^2- bzw. HOCO-R^2- besitzt, wobei R^2 ein aliphatischer oder aromatischer organischer Rest ist oder einen solchen umfasst und P über diesen am Silicium gebunden ist, R^1 eine über Kohlenstoff am Silicium gebundene Gruppe darstellt, X eine hydrolyseempfindliche Gruppe ist, a gleich 1, 2 oder 3 ist, b gleich 0, 1 oder 2 ist und a+b zusammen 1, 2 oder 3 sind.

[0028] Der Rest R^2 ist vorzugsweise ein aromatisch-aliphatischer Rest, der über seinen aromatischen Teil mit der Sulfonsäure-Gruppe $HOSO_2$- bzw. der Carboxyl-Gruppe HOCO- und über seinen aliphatischen Teil mit dem Silicium verbunden ist.

[0029] Das einen im Ring stickstoffhaltigen aromatischen Heterocyclus umfassende Silan ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Silane der Formel Het-C(O)-N(R^3)-R^4-$SiX_{3-a}R^5{}_a$, worin Het der im Ring stickstoffhaltige aromatische Heterocyclus, R^3 und R^5 unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein aliphatischer oder aromatischer organischer Rest und R^4 eine aliphatische Kette mit 5–10 Kettenatomen, vorzugsweise 5–8 Kettenatomen ist.

[0030] Die vorliegende Erfindung betrifft auch die entsprechende Verwendung eines Silans, das einen stickstoffhaltigen Heterocyclus umfasst, der über einen eine Amidfunktion umfassenden organischen Spacer an das zugehörige Silan-Si-Atom gebunden ist, zur Herstellung (a) eines protonenleitfähigen, vernetzten Heteropolysiloxans oder (b) einer protonenleitfähigen Membran. Hinsichtlich bevorzugter Ausgestaltungen gilt das oben Gesagte entsprechend. Insbesondere zum Einsatz bei hohen Temperaturen kann aber auf die Anwesenheit von Sulfonsäure- und/oder Carboxylgruppen auch vollständig verzichtet werden.

[0031] Die erfindungsgemäßen Erzeugnisse und Verfahren basieren – wie auch Erzeugnisse und Verfahren aus dem Stand der Technik – auf der Verwendung siliciumorganischer Monomere, die überwiegend vom allgemeinen Typ R_2SiX_2, $RSiX_3$ und SiX_4 sind (X = -OR', -Cl, mit R' = organischer Rest) und neben hydrolysestabilen, organischen Resten R mindestens zwei hydrolysierbare Si-X-Bindungen aufweisen. Derartige Siloxane sind mit einer breiten Palette an organischen Resten kommerziell verfügbar und eröffnen damit die Möglichkeit, Materialien zu entwickeln, die nicht nur preiswerter als bisherige, sondern auch mit hoher Flexibilität mittels kombinatorischer Methoden gezielt an die Erfordernisse einer protonenleitenden Membran anpassbar sind. Die Verknüpfung der genannten Monomere erfolgt über eine sauer oder basisch katalysierte Hydrolyse/Kondensationsreaktion, wie sie in Gleichung 1 beispielhaft für eine Verbindung des Typs $RSi(OR')_3$ dargestellt ist. Im Verlauf der Reaktion werden zunächst reaktive Silanole gebildet, die dann unter Wasserabspaltung (Kondensation) zu Si-O-Si-verknüpften Polysiloxanen abreagieren (Sol-Gel-Verfahren). Es ist auch möglich, Silane einzusetzen, die (zusätzlich) Vinylreste tragen. In diesem Falle lässt sich zusätzlich eine radikalische Reaktion zur Vernetzung nutzen, die zu (zusätzlichen) Verknüpfungsstellen führt, vgl. hierzu das angegebene Beispiel in Gleichung 2.



[0032] Der Vernetzungsgrad der Polysiloxan-Grundgerüste und damit die Materialeigenschaften der erfindungsgemäßen Erzeugnisse (Heteropolysiloxane bzw. Membranen) wie z. B. die Temperaturbeständigkeit, Dichtigkeit und Flexibilität lassen sich in weiten Bereichen über die geeignete Auswahl der Anzahl der Vernetzungsgruppen in den Silankomponenten steuern. So fungieren Verbindungen wie beispielsweise SiX_4, die keine Si-gebundenen organischen Reste tragen, als reine Quervernetzungskomponenten und erzeugen engmaschige, häufig nicht-plastische Gefügestrukturen. Im Gegensatz dazu vernetzen R_2SiX_2-Komponenten lediglich zweidimensional zu linearen Ketten, die eine Polymermatrix somit weitmaschiger und damit plastisch verformbar machen können. Weiter oben wurden bereits erfindungsgemäß besonders bevorzugte Komponenten des Typs R_2SiX_2 angegeben und diskutiert.

[0033] Zur Erhöhung der Hydrophilie einer erfindungsgemäßen Membran kann es sinnvoll sein, in das Membrannetzwerk Verbindungen einzubauen, deren hydrophiler Charakter besonders ausgeprägt ist. Insbesondere kann N-(3-Triethoxysilylpropyl)-gluconamid über eine Hydrolyse-/Kondensationsreaktion in das Siloxangerüst eines erfindungsgemäßen Heteropolysiloxans bzw. einer erfindungsgemäßen Membran integriert werden, um so die Hydrophilie der Membran zu erhöhen.

[0034] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Heteropolysiloxane bzw. der erfindungsgemäßen Membranen werden – wie oben ausgeführt – unter Anderem Sulfonsäure- oder Carboxyl-Gruppen tragende Silane eingesetzt.

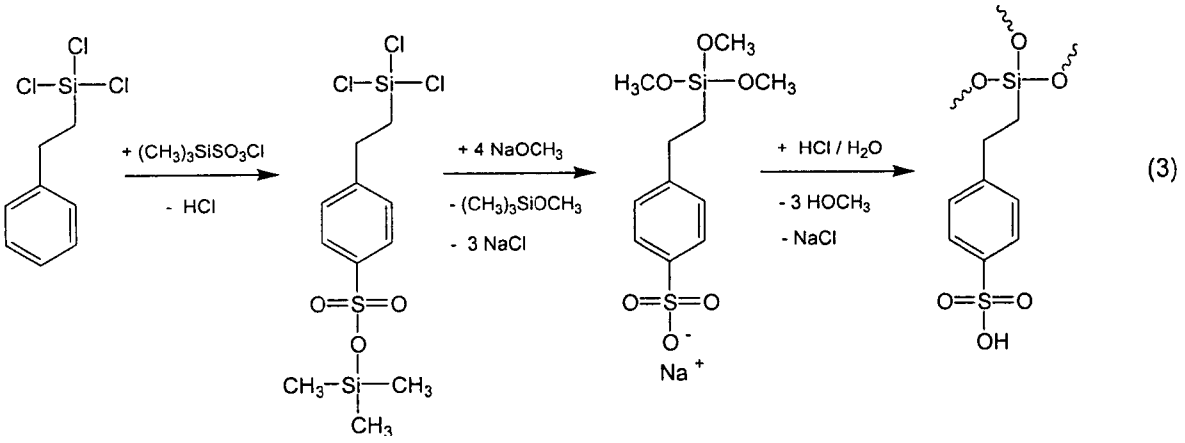
[0035] Sulfonsäure- oder Carboxyl-Gruppen tragende Silane lassen sich herstellen, indem die Azolid-Methode ausgehend von Carbonsäurederivaten der aromatischen Sulfonsäuren (wie z. B. Sulfobenzoesäure) oder Carboxylsäuren angewendet wird. Die Azolid-Methode, die wie vorstehend beschrieben nun zur Anknüpfung von Sulfonsäure- bzw. Carboxyl-Gruppen an Silane eingesetzt wird, wurde für eine Vielzahl von Verbindungen beschrieben in H. A. Staab, Angew. Chemie 1962, 74, 407 und H. A. Staab, H. Bauer, K. Schneider, Azolides in organic synthesis und biochemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.

[0036] Bei Anwendung der Azolid-Methode ergeben sich zunächst Silane, in denen Sulfonsäure- und/oder Carboxyl-Gruppen direkt mit einem aromatischen Ring verbunden sind, der über eine Kette mit beispielsweise insgesamt fünf (z. B. bei Verwendung von Sulfobenzoesäure und Anbindung an Aminopropyltrimethoxysilan) oder insgesamt sechs (z. B. bei Verwendung von Sulfobenzoesäure und Anbindung an Aminobutyltrimethoxysilan) Kettenatomen an das Silan-Si-Atom gebunden ist. Wird ausgehend von einem solchen Silan ein erfindungsgemäßes Heteropolysiloxan hergestellt, ergibt sich eines, in dem – wie oben als bevorzugt gekennzeichnet – einzelne oder sämtliche Sulfonsäure- und/oder Carboxyl-Gruppen jeweils direkt mit einem aromatischen Ring verbunden sind, der jeweils direkt über eine Kette mit beispielsweise fünf oder sechs Ketten-Atomen an die jeweilige Si-Atome des Polysiloxan-Grundgerüsts gebunden ist, wobei die Kette zwischen dem aromatischen Ring und dem jeweiligen Si-Atom (zumindest einmalig) die Kettenatomabfolge C-N-C umfasst, und zwar in Form der Gruppierung C(O)-NH-C.

[0037] Alternativ kann zur Herstellung von Sulfonsäure-Gruppen tragenden Silanen beispielsweise das klassische Verfahren der Chlorsulfonierung durchgeführt werden. Hierbei wird ein zu sulfonierendes aromatisches Silan mit Chlorsulfonsäure umgesetzt. Eine bevorzugte Gestaltung eines Chlorsulfonierungsverfahrens wird weiter unten im Detail beschrieben.

[0038] Weiter alternativ kann zur Herstellung von Sulfonsäure-Gruppen tragenden Silanen ein zu sulfonierendes aromatisches Silan mit Chlorsulfonsäuretrimethylsilylester umgesetzt werden (vgl. M. Schmidt, H. Schmidbaur, Zur Kenntnis von Chloroschwefelsäuresilylestern, Chemische Berichte, 95, 1962, 47).

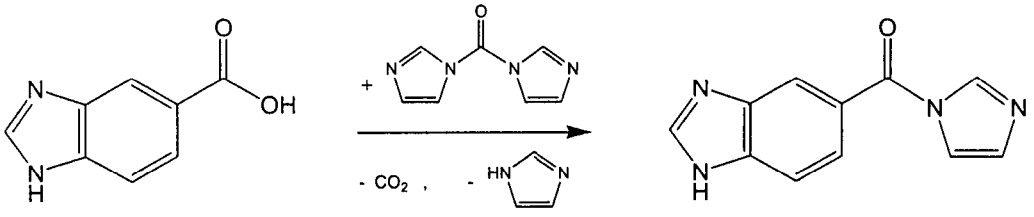
[0039] Sowohl bei der Umsetzung mit Chlorsulfonsäure als auch bei der Reaktion mit Chlorsulfonsäuretrimethylsilylester wird ausgehend von einem Silan mit Alkoxy- oder Si-gebundenen Phenylgruppen die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten beobachtet. Dieses Problem lässt sich jedoch umgehen, wenn stattdessen von Chlorsilanen ausgegangen wird. Diese lassen sich mit guten Ausbeuten in die angestrebten Produkte überführen. Die nachfolgende Gleichung 3 zeigt dies am Beispiel der Reaktion von Phenylethyltrichlorsilan mit Chlorsulfonsäuretrimethylsilylester. Hierbei wird die trimethylsilylestergeschützte Sulfonsäuregruppe zunächst über eine elektrophile Substitutionsreaktion an den Aromaten gebunden. Eine anschließende Umsetzung mit Natriummethanolat „entschützt" und überführt die Sulfonsäuregruppe in ihr Natriumsalz. Zeitgleich werden die Si-gebundenen Chloratome vollständig durch die ebenfalls vernetzungsaktiven Methoxygruppen substituiert. Abschließend kann das erhaltene Reaktionsprodukt direkt zur Membranherstellung mittels Kondensationsvernetzung eingesetzt werden, denn unter den (HCl-)sauren Bedingungen der Vernetzung wird auch die Sulfonsäure freigesetzt.



(3)

[0040] Auch zur Sulfonierung mit Chlorsulfonsäuretrimethylsilylester wird weiter unten ein detailliertes Beispiel angegeben.

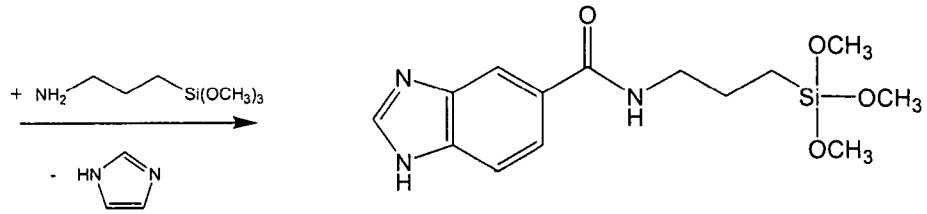
[0041] Zur Herstellung eines einen stickstoffhaltigen aromatischen Heterocyclus umfassenden Silans, in dem der stickstoffhaltige Heterocyclus über einen eine Amidfunktion umfassenden organischen Spacer an das zugehörige Silan-Si-Atom gebunden ist, lässt sich – wie eigene Untersuchungen nun gezeigt haben – ebenfalls die Azolid-Methode einsetzen. Hierbei wird üblicherweise ein Aminoalkyltrimethoxysilan mit einem Carbonsäurederivat des Imidazols oder des Benzimidazols kovalent verknüpft. Die nachfolgenden Reaktionsgleichungen 4 und 5 illustrieren diesen Reaktionstyp am Beispiel der Amidbildung von Benzimidazol-5-Carbonsäure mit Aminopropyltrimethoxysilan. Hierbei wird in einem ersten Reaktionsschritt das Edukt Benzimidazol-5-Carbonsäure mit N,N'-Carbonyldiimidazol zum reaktiven Zwischenprodukt Benzimidazol-5-Carbonsäure-Imidazolid umgesetzt (Gleichung 4). Nachfolgend führt eine nucleophile Substitution der Imidazolid-Gruppe durch das primäre Aminoalkyltrimethoxysilan zum silangebundenen N-Propyl-Benzimidazol-5-Carbonsäureamid (Gleichung 5), das in guten Ausbeuten erhältlich ist.



(4)

Benzimidazol-5-carbonsäure

Benzimidazol-5-carbonsäure-Imidazolid



(5)

N-(3-Trimethoxysilylpropyl) -benzimidazol-5-carbonsäureamid

[0042] Auch zu dieser Variante der Azolid-Methode, welche zur Synthese eines Silans mit einem stickstoff-

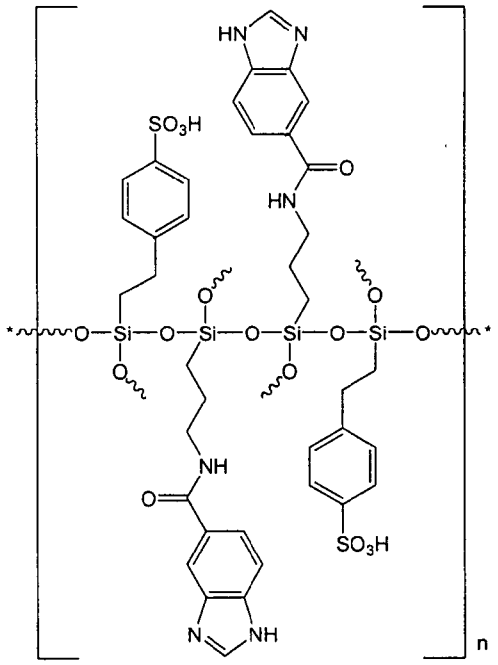
haltigen Heterocyclus führt, der über einen eine Amidfunktion umfassenden organischen Spacer an das zugehörige Silan-Si-Atom gebunden ist, wird weiter unten ein detailliertes Synthesebeispiel gegeben.

[0043] Die vorstehend erläuterten Syntheserouten führen zu Prekursoren (siliciumorganischen Verbindungen, die (a) Sulfonsäure- oder Carboxyl-Gruppen bzw. (b) N-heteroaromatische Gruppen tragen), die gegebenenfalls in Kombination mit weiteren siliciumorganischen Verbindungen zu erfindungsgemäßen Heteropolysiloxanen und Membranen verarbeitet werden und dort die protonenübertragende Funktion vollständig oder zumindest im Wesentlichen übernehmen.

[0044] Bereits weiter oben wurde ausgeführt, dass ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung eines protonenleitfähigen, vernetzten Heteropolysiloxans bzw. einer protonenleitfähigen Membran die Hydrolyse und Kondensation einer in einer Flüssigkeit gelösten Mischung umfasst, die (i) eine Sulfonsäure- oder Carboxyl-Gruppe tragendes Silan sowie (ii) ein stickstoffhaltigen aromatischen Heterocyclus umfassendes Silan enthält. Zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Membran wird üblicherweise eine z. B. ethanolische Lösung einer Kombination aus den genannten Silanen (i) und (ii), quervernetzenden (SiX_4) sowie flexibilisierenden Silankomponenten (R_2SiX_2) mit Wasser und wenigen Tropfen HCl versetzt und die resultierende Lösung einige Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei führt die einsetzende Hydrolyse/Kondensation der Silane zu einer Vorvernetzung der Komponenten, welche die Viskosität der Lösung langsam ansteigen lässt. Abhängig von der jeweiligen Mischungszusammensetzung wird die vorvernetzte Lösung zu einem bestimmten Zeitpunkt zu einer dünnen Schicht definierter Stärke vergossen und so innerhalb kurzer Zeit eine nahezu vollständig vernetzte Membranfolie erhalten.

[0045] Besonders temperaturstabile Membranen werden erhalten, indem die Membran im Anschluss an eine bei 20–30°C verlaufende Vernetzung einer ergänzenden Temperaturbehandlung (vorzugsweise unter Inertgas-Bedingungen) unterzogen wird, bei der Temperaturen im Bereich von 140–200°C eingestellt werden. Der Vernetzungsgrad wird durch die Temperaturnachbehandlung optimiert, und besonders wichtige Membran-Eigenschaften wie Reißfestigkeit und chemische Resistenz können im Einzelfall nochmals verbessert werden. Der Fachmann wird im Einzelfall anhand weniger Vorversuche ermitteln, wie die einzelnen Verfahrensparameter einzustellen sind, um eine Membran zu erlangen, die den Erfordernissen des Einzelfalls optimal entspricht.

[0046] Die nachfolgende Formel I illustriert das Strukturmotiv erfindungsgemäßer Membranen beispielhaft. Gezeigt ist ein Polysiloxan-Grundgerüst umfassend Sulfonsäure-Gruppen, die über einen organischen Spacer an jeweilige Si-Atome des Polysiloxan-Grundgerüsts gebunden sind sowie im Ring stickstoffhaltige aromatische Heterocyclen, die über einen eine Amidfunktion umfassenden organischen Spacer an jeweilige Si-Atome des Polysiloxan-Grundgerüsts gebunden sind. Selbstverständlich ist die Abfolge der funktionellen Gruppen und die spezielle Auswahl der funktionellen Gruppen lediglich beispielhaft.



Formel I

[0047] Im industriellen Maßstab erfolgt die Fertigung erfindungsgemäßer Membranen vorzugsweise mittels Extrusion oder Tape Casting in einer automatisch arbeitenden Anlage.

[0048] In manchen Fällen kann es sinnvoll sein, in einem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung eines protonenleitfähigen, vernetzten Heteropolysiloxans bzw. einer protonenleitfähigen Membran zusätzlich zur beschriebenen Hydrolyse/Kondensation eine radikalische Vernetzungsreaktion vorzusehen. Insbesondere können vinyl- und methylsubstituierte Silanverbindungen eingesetzt werden, die in Gegenwart von 2,4-Dibenzoylperoxid radikalisch vernetzen. Die vinyl- oder methylsubstituierten Silanverbindungen können dabei selbstverständlich auch Sulfonsäure- und/oder Carboxylgruppen bzw. N-heteroaromatische Gruppen tragen. Insbesondere können als vinyl- oder methylsubstituierte Komponenten eingesetzt werden: methylsubstituierte Phenylsilane wie Diphenylmethylsilan oder Phenyltrimethylsilan (für die Sulfonierungsreaktion) sowie Vinyltrialkoxysilane bzw. vinylterminierte Copolymere als zusätzliche Vernetzungskomponenten. Nach Zugabe von 2,4-Dibenzoylperoxid und Erhitzen der Reaktionsmischung auf 140°C läuft die radikalische Vernetzungsreaktion ab, vorzugsweise parallel zur erfindungsgemäßen Kondensationsreaktion.

Ausführungsbeispiel

[0049] Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiele 1–3:

Funktionalisierungsreaktionen

Beispiel 1: Azolid-Methode zur Synthese von Silan mit über Amidgruppen gebundenen N-haltigen Heterocyclen

Allgemeine Synthesevorschrift

[0050] Man heizt einen 250 ml Dreihalskolben mit Hahn, Schliffstopfen und Magnetrührer unter Vakuum aus und beströmt diesen anschliessend mit Inertgas (N_2, Ar). Nach dem Abkühlen werden 40 bis 50 ml eines über Molsieb 3A oder 4A getrockneten Lösungsmittels Dimethylformamid (DMF) im Inertgasstrom vorgelegt. Man gibt 0,5 g des N-haltigen heterocyclischen Carbonsäurederivates, z.B. Benzimidazol-5-carbonsäure hinzu und rührt bei schwacher Hitze (ca. 60–75 C°), bis die Substanz vollständig in Lösung gegangen ist. Man gibt nun unter Inertgas-Beströmung 0,7g des 1,1'-Carbonyl-diimidazols in die Lösung und lässt diese Mischung 12 h bei Raumtemperatur mit Trockenrohr-Aufsatz ($CaCl_2$) rühren.

[0051] Im folgenden Schritt wird 1g des primären Aminosilans, z.B. Aminopropyltriethoxysilan, als Kopplungsagens hinzugegeben und die Reaktionslösung unter Rückfluss für weitere 12 h auf 75 bis 90°C erhitzt. Dazu wird der Dreihalskolben vorab mit Rückflusskühler und Thermometer versehen.

[0052] Nach dem Reaktionsablauf liegt eine schwach bräunlich gefärbte Lösung vor, das Lösungsmittel wird nun unter Vakuum abgezogen.

[0053] Das auf diese Weise erhaltene flüssige Produkt kann direkt für die Membranherstellung verwendet werden. Auch eine längerfristige Lagerung der Produkte unter Luftabschluss ist möglich.

[0054] Folgende Carbonsäurederivate der N-haltigen Heterocyclen können bevorzugt für die beschriebene Synthese eingesetzt werden:
Carbonsäurederivate des Benzimidazols wie z.B. Benzimidazol-5-carbonsäure, Carbonsäurederivate des Imidazols, wie z.B. Imidazol-2-carbonsäure, Imidazol-4,5-dicarbonsäure, Imidazolyl-4-acrylsäure.

[0055] Zur Einführung einer weiteren Sulfonsäure- oder Carbonsäurefunktion in die Membranmatrix, können ausserdem auch Carbonsäurederivate aromatischer Sulfonsäuren, wie beispielsweise Sulfobenzoesäure, mit der Azolid-Methode eingebunden werden. Dies kann bevorzugt auch im Batch-Verfahren, also bei gleichzeitigem Mischen der N-haltigen heterocyclischen Verbindung und dem Carbonsäurederivat der aromatischen Sulfonsäure im ersten Schritt der Azolid-Synthese geschehen.

[0056] Als Kopplungsagens in der Azolid-Methode besonders geeignete primäre Aminosilane sind:
Aminopropylalkoxysilane, Aminopropylchlorsilane, Aminobutylalkoxysilane, Aminobutylchlorsilane, (Aminoethylaminomethyl)Phenylethyltrimethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-Aminopropylmethyl-Dimethoxysilan und

N-(2-Aminoethyl)-3-Aminopropyltrimethoxysilan.

[0057] Durch Wahl des entsprechenden Carbonsäurederivats der Heterocyclen und des koppelnden Aminosilans, lässt sich die Länge der Spacerkette zwischen 5 und 10 Ketten-Atomen variieren.

Beispiele 2–3:

Synthese sulfonierter aromatischer Silane

Beispiel 2:

Chlorsulfonierung

[0058] In einem Zweihalskolben mit Schliffstopfen und Rückflusskühler, welcher mit einem Hahnaufsatz und nachgeschalteten Waschflaschen zur Adsorbierung des entstehenden Chlorwasserstoffs versehen ist, werden 10 ml Chloroform vorgelegt. In das Lösungsmittel werden 1g des zu sulfonierenden aromatischen Silans, z.B. Phenylethyltrichlorosilan zugegeben. Anschliessend erfolgt die Zugabe einer mindestens äquimolaren Menge Chlorsulfonsäure, was sowohl tropfenweise als auch zügig in einer Charge geschehen kann.

[0059] Die Reaktionsmischung wird für 1 h bei RT gerührt und das Chloroform im Vakuum abgezogen.

[0060] Das nach der Destillation vorliegende Produkt kann schwach bräunlich gefärbt sein und ist in dieser Form direkt einsetzbar für die Membranherstellung. Auch hier ist eine Lagerung wie oben in Beispiel 1 beschrieben, bevorzugt unter Kühlung, ohne Probleme möglich.

[0061] Folgende aromatische Silane können der Reaktion vorzugsweise unterzogen werden:
Phenylethyltrichlorsilan, Phenylethyltrimethoxy- bzw. ethoxysilan, Phenylethyltrimethylsilan, Phenylethyldimethylchlorsilan, Phenyltrichlorsilan, Phenyltrimethoxy- bzw. ethoxysilan, Phenyltrimethylsilan, Diphenyldichlorsilan, Diphenyldimethoxy-bzw. diethoxysilan sowie phenylhaltige Co-Polymere wie beispielsweise Diphenylsiloxan-Dialkoxy-SiOH-terminiert.

Beispiel 3:

Sulfonierung mit Chlorsulfonsäuretrimethylsilylester:

[0062] Neben der Sulfonierung mit Chlorsulfonsäure eignet sich dieses Sulfonierungsverfahren speziell zur Funktionalisierung von vernetzten Siloxanen. Das resultierende sulfonierte Siloxan eignet sich als Co-Komponente bei der Membranherstellung und bildet mit einem nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Membranmaterial eine Kompositstruktur.

[0063] Über die Hydrolyse und Kondensation von PhETMOS und DMDEOS (40 mol%) wird ein Siloxan hergestellt. Die dafür eingesetzten Silane werden durch Zugabe von Ethanol und Wasser hydrolysiert und kondensiert. Als Katalysator dient 37 %ige Salzsäure. Das Massenverhältnis zwischen Silan, Ethanol, Wasser und HCl beträgt 1 : 0,5 : 0,5 : 0,0175. Nach dem Zusatz von Ethanol und Wasser wird die Lösung 15 Minuten im Becherglas gerührt und dann die Salzsäure zugetropft. Der Ansatz wird über Nacht bei Raumtemperatur weiter gerührt und anschließend für 24 Stunden bei 70 °C getrocknet. Es entsteht ein zähflüssiges Siloxan, welches sich bei 50 °C rühren lässt und so ohne Lösungsmittel weiter verarbeitet werden kann. Nach äquimolarer Zugabe von $ClSO_3Si(CH_3)_3$ wird das Siloxan 12 Stunden lang gerührt. Während dieser Zeit geht das Material in einen gelartigen Zustand über. Das Gel kann leicht durch Methanol gelöst werden. Anschließend erfolgt die Zugabe einer äquimolaren Menge McONa (30 %ig in Methanol). Nach 12 Stunden rühren findet die Überführung der SO_3Na-Gruppen zur Sulfonsäure durch die äquimolare Zugabe von HCl statt. Das Siloxan wird mit Wasser gespült und abschließend bei 70 °C getrocknet. Das Material bleibt als niedrig vernetztes Siloxan erhalten, welches sich leicht in organischen Lösungsmitteln lösen lässt.

[0064] Die Reaktion kann mit den in Beispiel 2 für die der Chlorsulfonierung bereits geschilderten aromatischen Silanen durchgeführt werden. Dabei kann die Viskosität und die Löslichkeit des Siloxans durch das Mischungsverhältnis von di- und trifunktionellen Silane eingestellt werden.

Beispiel 4:

Membranherstellung

[0065] Es wird 1 g eines über die Azolid-Methode hergestellten heterocyclischen Silanderivates, z.B. 1g (0,0027 mol) N-(3-Triethoxysilylpropyl)-benzimidazol-5-carbonsäureamid, mit einem über eines der oben erwähnten Verfahren sulfonierten aromatischen Silan, z.B. 0,5g (0,0015 mol) Sulfonsäure-Phenylethyltrichlorosilan in 1 g Ethanol gelöst und für ca. 10 min. gerührt. Man gibt anschliessend 0,3g (0,0012 mol) Diphenyldimethoxysilan und 0,12g (0,00057 mol) Tetraethoxysilan hinzu und rührt diese Mischung weitere 10 min bis zur Zugabe von 0,35g (0,019 mol) H_2O und 2 Tropfen HCl.

[0066] Alternativ ist der Zusatz eines basischen Katalysators möglich, um die Kondensationsreaktion einzuleiten.

[0067] Die erhaltene Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur für mindestens 2 h gerührt und im Anschluss auf einer Form aus Teflonfolie ausgegossen. Diese Form mit der ausgegossenen Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur für mindestens 1 Tag stehen gelassen, bis schließlich nach sukzessiven Abdampfen des Lösungsmittels die vorvernetzte Folie vorliegt.

[0068] Diese Folie wird nun im Ofen unter Inertgasstrom bis mindestens 140°C, maximal bis 200°C nachvernetzt.

[0069] Aus den nach dieser Behandlung vorliegenden Folien wurden Proben mit einem Durchmesser von 16 mm ausgestanzt und für die Messung der Protonenleitfähigkeit sowie der Methanolpermeabilität (Messung des Diffusionskoeffizienten) herangezogen, vgl. das nachfolgende Beispiel 6.

Beispiel 5: Bestimmung von Membraneigenschaften:

[0070] Messergebnisse für eine Membran aus N-(3-Triethoxysilylpropyl)-benzimidazol-5-carbonsäureamid und Sulfonsäure-Phenylethyltrichlorosilan, angefertigt nach der Synthesevorschrift aus Beispiel 4:
Protonenleitfähigkeit: $1 \cdot 10^{-3}$ S/cm, gemessen im trockenen Zustand zwischen platinierten Cu-Elektroden bei 175°C.

[0071] Die Leitfähigkeitsmessung wurde mittels eines eigens konzipierten Impedanzmessstandes durchgeführt. Die Probe wurde dazu in eine spezielle beheizbare und befeuchtbare Messzelle zwischen platinierte Kupferelektroden oder platinierte poröse Metallträger eingespannt. Die Kontaktierung der Messelektroden erfolgte über zwei federbeaufschlagte Kontaktstifte aus Metall.

[0072] Heizpatronen ermöglichten die Einstellung einer definierten Temperatur an der Probe. Die Proben wurden im Temperaturbereich von 25°C bis 200°C im trockenen Zustand vermessen. Der Frequenzbereich lag zwischen 0,1 Hz bis 150 kHz.

[0073] Methanolpermeabilität/Diffusionskoeffizient: $5{,}3 \cdot 10^{-8}$ cm^2/s, ermittelt mit GC/MS-Analyse. Verwendete Chromatographiesäule: Pora Plot Q, 25m × 0.32 mm

[0074] Gemessen wurde in Anlehnung an Fedkin et al.,
M.V. Fedkin, X. Zhou, M.A. Hofmann, E. Chalkova, J.A. Weston, H.R. Allcock, S.N.
Lvov; Evaluation of methanol crossover in proton-conducting polyphosphazene membranes; Materials Letters, 52, 2002, 192

[0075] Die Meßzelle wurde bei Raumtemperatur von einer Methanol-Wasser-Lösung (1:1) mit ungefähr 1 ml/min durchströmt. Um das Entstehen eines Konzentrationsgradienten in der oberen Kammer zu vermeiden, wurde alle 30 Minuten umgerührt. Nach einer Laufzeit von 3,5 Stunden wurde die Flüssigkeit aus der oberen Kammer mit einer Spritze abgesaugt. Für die Messung des Methanolgehalts in der Probe kamen zwei Verfahren zur Anwendung.

[0076] Bei der Ermittlung des Methanolgehalts mittels GC/MS wurde zu den Proben jeweils 1 Vol.% Ethanol gegeben. Aus dem Flächenvergleich des Ethanol- und Methanolpeaks kann der Anteil an Methanol ermittelt werden. Hierfür sind vorherige Kalibrierungsmessungen notwendig: Zu Wasser- Ethanol Lösungen (1 Vol.% Ethanol) wurde Methanol in unterschiedlichen Konzentrationen (zwischen 1 und 10 Vol.%, jeweils um 0,5

Vol.% ansteigend) hinzugegeben und das Flächenverhältnis der Methanol- und Ethanolpeaks bestimmt.

Patentansprüche

1. Protonenleitfähiges, vernetztes Heteropolysiloxan mit einem Polysiloxan-Grundgerüst, umfassend
– Sulfonsäure- und/oder Carboxyl-Gruppen, die jeweils über einen organischen Spacer an jeweilige Si-Atome des Polysiloxan-Grundgerüsts gebunden sind, sowie
entweder (a)
– im Ring stickstoffhaltige aromatische Heterocyclen, die jeweils über einen eine Amidfunktion umfassenden organischen Spacer an jeweilige Si-Atome des Polysiloxan-Grundgerüsts gebunden sind
oder (b)
– im Ring stickstoffhaltige aromatische Heterocyclen, die jeweils über einen organischen Spacer an jeweilige Si-Atome des Polysiloxan-Grundgerüsts gebunden sind, mit der Maßgabe, dass das vernetzte Heteropolysiloxan kein (Co-)Polymer auf Basis von styrylfunktionalisiertem Silan ist.

2. Protonenleitfähiges, vernetztes Heteropolysiloxan nach Anspruch 1, umfassend
– im Ring stickstoffhaltige aromatische Heterocyclen, die jeweils über einen eine Amidfunktion umfassenden organischen Spacer an jeweilige Si-Atome des Polysiloxan-Grundgerüsts gebunden sind, mit der Maßgabe, dass das vernetzte Heteropolysiloxan kein (Co-)Polymer auf Basis von styrylfunktionalisiertem Silan ist.

3. Protonenleitfähiges, vernetztes Heteropolysiloxan nach Anspruch 1 oder 2, wobei einzelne oder sämtliche im Ring stickstoffhaltigen aromatischen Heterocyclen ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus gegebenenfalls substituiertem Benzimidazol und gegebenenfalls substituiertem Imidazol.

4. Protonenleitfähiges, vernetztes Heteropolysiloxan nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei einzelne oder sämtliche im Ring stickstoffhaltigen aromatischen Heterocyclen jeweils über einen eine Amidfunktion umfassenden organischen Spacer mit 5–10 Kettenatomen, vorzugsweise 5–8 an jeweilige Si-Atome des Polysiloxan-Grundgerüsts gebunden sind und die jeweilige Amidfunktion direkt kovalent an den zugehörigen Heterocyclus gebunden ist.

5. Protonenleitfähiges, vernetztes Heteropolysiloxan nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei einzelne oder sämtliche im Ring stickstoffhaltigen aromatischen Heterocyclen an jeweilige Si-Atome des Polysiloxan-Grundgerüsts gemäß der Formel

Het-C(O)-N(R^3)-R^4-Si^*

gebunden sind, worin Het der im Ring stickstoffhaltige aromatische Heterocyclus, R^3 Wasserstoff oder ein aliphatischer oder aromatischer organischer Rest, R^4 eine aliphatische Kette und Si* ein Si-Atom des Polysiloxan-Grundgerüsts ist.

6. Protonenleitfähiges, vernetztes Heteropolysiloxan nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei einzelne oder sämtliche Sulfonsäure- und/oder Carboxyl-Gruppen jeweils direkt mit einem aromatischen Ring verbunden sind, der jeweils direkt über eine Kette mit 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 Ketten-Atomen an jeweilige Si-Atome des Polysiloxan-Grundgerüsts gebunden ist.

7. Protonenleitfähiges, vernetztes Heteropolysiloxan nach Anspruch 6, wobei die Kette zwischen dem aromatischen Ring und dem jeweiligen Si-Atom 5 oder 6 Ketten-Atome und zumindest einmalig die Kettenatomabfolge C-N-C umfasst, vorzugsweise in Form der Gruppierung C(O)-NH-C.

8. Protonenleitfähiges, vernetztes Heteropolysiloxan nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Polysiloxan-Grundgerüst eine durch Hydrolyse und Kondensation von (i) Silanen mit vier, (ii) Silanen mit drei und gegebenenfalls zusätzlich von (iii) Silanen mit zwei hydrolysierbaren Gruppen herstellbare Netzstruktur besitzt.

9. Protonenleitfähiges, vernetztes Heteropolysiloxan nach Anspruch 8, wobei das vernetzte Heteropolysiloxan Atomgruppierungen des Typs -O-Si(Phenyl)$_2$-O- und/oder -O-Si(CH_3)$_2$-O- umfasst.

10. Protonenleitfähiges, vernetztes Heteropolysiloxan nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Mengenverhältnis von (i) den im Ring stickstoffhaltigen aromatischen Heterocyclen zu (ii) den Sulfonsäure- und/oder Carboxyl-Gruppen im Bereich von 3:1 bis 1:2 liegt, vorzugsweise im Bereich von 3:1 bis 1:1.

11. Protonenleitfähiges, vernetztes Heteropolysiloxan nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei in das vernetzte Heteropolysiloxan Imidazol eingelagert ist.

12. Protonenleitfähige Membran, insbesondere zur Verwendung in Brennstoffzellen, umfassend ein protonenleitfähiges, vernetztes Heteropolysiloxan nach einem der vorangehenden Ansprüche sowie gegebenenfalls ein oder mehrere Co-Polymere, vorzugsweise die Flexibilität des protonenleitfähigen, vernetzten Heteropolysiloxans erhöhende Co-Polymere.

13. Verfahren zur Herstellung eines protonenleitfähigen, vernetzten Heteropolysiloxans nach einem der Ansprüche 1–11 bzw. einer protonenleitfähigen Membran nach Anspruch 12, mit folgenden Schritten: Hydrolysieren und Kondensieren einer in einer Flüssigkeit gelösten Mischung umfassend (i) ein eine Sulfonsäure- oder Carboxyl-Gruppe tragendes Silan, (ii) ein einen stickstoffhaltigen aromatischen Heterocyclus umfassendes Silan sowie gegebenenfalls (iii) weitere Silane, wobei (a) der stickstoffhaltige Heterocyclus des einen stickstoffhaltigen Heterocyclus umfassenden Silans über einen eine Amidfunktion umfassenden organischen Spacer an das zugehörige Silan-Si-Atom gebunden ist und/oder (b) keine styrylfunktionalisierten Silane bei der Herstellung des Heteropolysiloxans vernetzt werden.

14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei das eine Sulfonsäure- oder Carboxyl-Gruppe tragende Silan ausgewählt ist aus der Gruppe der Silane der Formel $P_aR^1{}_bSiX_{4-a-b}$, worin P die Bedeutung $HOSO_2$-R^2- bzw. HO-CO-R^2-besitzt, wobei R^2 ein aliphatischer oder aromatischer organischer Rest ist oder einen solchen umfasst und P über diesen am Silicium gebunden ist, R^1 eine über Kohlenstoff am Silicium gebundene Gruppe darstellt, X eine hydrolyseempfindliche Gruppe ist, a gleich 1, 2 oder 3 ist, b gleich 0, 1 oder 2 ist und a+b zusammen 1, 2 oder 3 sind.

15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei R^2 ein aromatisch-aliphatischer Rest ist, der über seinen aromatischen Teil mit der Sulfonsäuregruppe $HOSO_2$- bzw. der Carboxylgruppe HOCO- und über seinen aliphatischen Teil mit dem Silicium verbunden ist.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, wobei das einen im Ring stickstoffhaltigen aromatischen Heterocyclus umfassende Silan ausgewählt ist aus der Gruppe der Silane der Formel Het-C(O)-N(R^3)-R^4-$SiX_{3-a}R^5{}_a$, worin Het der im Ring stickstoffhaltige aromatischer Heterocyclus, R^3 und R^5 unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein aliphatischer oder aromatischer organischer Rest, R^4 eine aliphatische Kette mit 3 – 6 Kettenatomen, vorzugsweise 5–8 Kettenatomen, und X eine hydrolyseempfindliche Gruppe ist.

17. Verwendung eines Silans, das einen stickstoffhaltigen Heterocyclus umfasst, der über einen eine Amidfunktion umfassenden organischen Spacer an das zugehörige Silan-Si-Atom gebunden ist, zur Herstellung (a) eines protonenleitfähigen, vernetzten Heteropolysiloxans oder (b) einer protonenleitfähigen Membran.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen