(19) Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2005 044 433 A1** 2007.03.22

(12) # Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2005 044 433.4**
(22) Anmeldetag: **16.09.2005**
(43) Offenlegungstag: **22.03.2007**

(51) Int Cl.[8]: ***B01J 31/16*** (2006.01)
B01J 31/06 (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01)
H01M 8/02 (2006.01)

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

(74) Vertreter:
Eigner, J., Dipl.-Chem.Univ. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 80335 München

(72) Erfinder:
Wilhelm, Michaela, Dr., 28844 Weyhe, DE; Jeske, Michael, 26180 Rastede, DE; Hesse, Thomas, 28359 Bremen, DE; Soltmann, Christian, 28259 Bremen, DE; Grathwohl, Georg, Prof.,Dr., 28207 Bremen, DE; Koch, Dietmar, Dr., 28359 Bremen, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
DE 101 63 518 A1
DE 26 07 827 A1
AT 69 246 B
US 53 52 791 A
MICHALSKA, Z.M. [u.a.]: Synthesis and catalytic activity of the transition metal complex catalysts supported on the branched functionalized polysilo-xanes grafted on silica, In: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Volume 208, Issues 1-2, S. 187-194, (02.02.2004);
LINDNER, E. [u.a.]: Supported organometallic complexes, Part XX. Hydroformylation of olefins with Rhodium (I) hybrid catalysts, In: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Volume 157, Issues 1-2, S. 97-109, (20.06.2000);

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Katalytisch aktive Zusammensetzung, Membran-Elektroden-Einheit mit der Zusammensetzung und Katalysator mit/aus der Zusammensetzung**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine katalytisch aktive Zusammensetzung mit mindestens einem Polysiloxan, wobei die katalytische Wirkung durch Einbindung metallischer Zentren wie Platin, Nickel etc. entsteht, eine Membran-Elektroden-Einheit (MEA) mit der Zusammensetzung und einen Katalysator mit/aus der Zusammensetzung.
Die katalytisch aktive Zusammensetzung lässt sich auf Grund ihrer Eigenschaften bevorzugt als Elektrokatalysator in elektrochemischen Anwendungen, insbesondere der Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (PEMFC), und bei der Umsetzung anorganischer und organischer Verbindung, beispielsweise bei der Synthese organischer Verbindung unter Verwendung von Membranreaktoren oder bei der Abgasreinigung, verwenden.
Die katalytisch aktive Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung enthält mindestens ein Polysiloxan mit Metallionen und/oder Metallatomen. In ihrer einfachsten Ausführungsform ist die katalytisch aktive Zusammensetzung erhältlich durch ein Verfahren, das einen Schritt der Polymerisation mindestens einer siliciumorganischen Ausgangsverbindung in Anwesenheit von Metallionen enthält, wobei die Siloxan-Ausgangsverbindung und die Metallionen bei dem Vorgang der Polymerisation vorteilhafterweise in möglichst homogener Verteilung vorliegen.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine katalytisch aktive Zusammensetzung mit mindestens einem Polysiloxan, wobei die katalytische Wirkung durch Einbindung metallischer Zentren wie Platin, Nickel etc. entsteht, eine Membran-Elektroden-Einheit (MEA) mit der Zusammensetzung und einen Katalysator mit/aus der Zusammensetzung.

[0002] Die katalytisch aktive Zusammensetzung lässt sich auf Grund ihrer Eigenschaften bevorzugt als Elektrokatalysator in elektrochemischen Anwendungen, insbesondere der Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (PEMFC) und bei der Umsetzung anorganischer und organischer Verbindungen, beispielsweise bei der Synthese organischer Verbindungen unter Verwendung von Membranreaktoren oder bei der Abgasreinigung, verwenden.

[0003] Die Wirkung von Katalysatoren beruht bekanntermaßen darauf, dass sie chemischen Reaktionen einen Weg eröffnen, auf dem die Ausgangsstoffe unter Aufbringung einer geringeren Aktivierungsenergie in die Endprodukte umgewandelt werden können. Ein derartiger Reaktionsweg wird dadurch schneller durchlaufen. Aber Katalysatoren beschleunigen eine chemische Reaktion nicht nur, sondern können häufig auch das Ziel der Reaktion beeinflussen. Katalysatoren besitzen daher eine immense Bedeutung auf allen Gebieten, bei denen eine beschleunigte bzw. gezielte chemische Umsetzung von Edukten wünschenswert oder erforderlich ist.

[0004] Katalysatoren finden daher heutzutage neben den klassischen Bereichen der Chemie, wie beispielsweise der Agrochemie, Pharmaindustrie und Kunststoffindustrie auch Anwendungen im Bereich des Energiesektors. Das bekannteste Beispiel im Bereich des Umweltschutzes dürfte wohl die katalytische Reinigung von Autoabgasen, aber auch von Abgasen aus Kraftwerken und anderen Industrieanlagen sein. Aber auch bei alternativen Energien, wie beispielsweise in der Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie, spielen katalytische Prozesse eine entscheidend wichtige Rolle.

[0005] In Brennstoffzellen wird beispielsweise durch die elektrochemische Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff die chemische Energie direkt in elektrische Energie umgewandelt, wobei bei diesem Beispiel als Reaktionsprodukt Wasser entsteht. Katalysatoren sind dabei sowohl an der Herstellung von Wasserstoff (z.B. durch Methanolreformierung) als auch an der eigentlichen Brennstoffzellenreaktion beteiligt.

[0006] Brennstoffzellen mit fester Polymerelektrolytmembran (z.B. aus Nafion oder Polybenzimidazol) enthalten eine Anodenabteilung und eine Kathodenabteilung, die durch eine feste Polymerelektrolytmembran voneinander getrennt sind. In diesen beiden Abteilungen werden in der Regel gasförmige Brennstoffe, wie beispielsweise Wasserstoff oder Methanol auf der Anodenseite bzw. Sauerstoff auf der Kathodenseite, zu einem katalytisch aktiven Material geleitet, das sich auf der Oberfläche der Polymerelektrolytmembran befindet. Durch das katalytisch aktive Material werden die Brennstoffmoleküle in Kationen, Anionen und Elektronen aufgespaltet.

[0007] Die katalytische Aktivität des Materials ist für eine ausreichend hohe Geschwindigkeit der Halbzellenreaktionen von entscheidender Bedeutung. Für einen kommerziell erfolgreichen Einsatz von Brennstoffzellen spielen darüber hinaus noch weitere Faktoren eine wesentliche Rolle, wie beispielsweise möglichst geringe Kosten für die Herstellung des katalytisch aktiven Materials, technologisch einfaches Aufgingen des Katalysatorsystems auf die protonenleitende Membran zur Herstellung der Membran-Elektroden-Einheit (MEA), geringe Empfindlichkeit gegenüber einer Vergiftung mit Kohlenmonoxid, hohe Temperaturbeständigkeit und chemische Resistenz sowie eine hohe technische Langzeitstabilität von bis zu 40000 Stunden für stationär betriebene Geräte. Zudem soll die Katalysatorschicht im Idealfall eine homogene Übergangsphase in das Elektrolytmaterial gewährleisten, um die in der Elektrokatalysatorschicht entstehenden Ionen möglichst schnell und effizient in die Polymerelektrolytmembran zu transferieren.

Stand der Technik

[0008] Für die konventionelle Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (PEMFC) sind zur Zeit verschiedene – auf den jeweiligen Einsatzbereich optimierte -Elektrokatalysatorsysteme zur Herstellung von Brennstoffzellenelektroden kommerziell erhältlich. Bei diesen Systemen handelt es sich hauptsächlich um graphitgeträgerte platinhaltige Materialien mit zum Teil hohem Edelmetallanteil, was ihre Herstellung kostenaufwändig macht.

[0009] Des Weiteren erfüllen die derzeit kommerziell erhältlichen Elektrokatalysatorsysteme die Anforderun-

gen an eine möglichst homogene Übergangsphase zwischen der Katalysatorschicht in das Elektrolytmaterial nicht in zufriedenstellender Weise. Eine solche homogene Übergangsphase ist notwendig, um die in der Elektrokatalysatorschicht entstehenden Ionen möglichst schnell und effizient in die Polymerelektrolytmembran zu transferieren.

Aufgabenstellung

[0010] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung einer katalytisch aktiven Zusammensetzung, die insbesondere in einem als Brennstoffzellen-Elektrokatalysator einsetzbar ist sowie einer MEA mit der Zusammensetzung, bei der die oben erwähnten Nachteile des Stands der Technik überwunden werden. Weitere Aufgaben der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Katalysators, eines Verfahrens zur Herstellung einer katalytisch aktiven Zusammensetzung, eines Verfahrens zur Herstellung einer MEA, sowie die Verwendung der katalytisch aktiven Zusammensetzung.

[0011] Diese Aufgaben werden gelöst durch die katalytisch aktive Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, die Membran-Elektroden-Einheit (MEA) gemäß Anspruch 24, die Katalysatoren gemäß den Ansprüchen 30 und 34, das Verfahren zur Herstellung einer katalytischen Zusammensetzung nach Anspruch 37, das Verfahren zur Herstellung einer MEA nach Anspruch 42 sowie die Verwendungen der katalytisch aktiven Zusammensetzung nach den Ansprüchen 44 und 46. Bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche.

[0012] Die katalytisch aktive Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung enthält mindestens ein Polysiloxan mit Metallionen und/oder Metallatomen. In ihrer einfachsten Ausführungsform ist die katalytisch aktive Zusammensetzung erhältlich durch ein Verfahren, das einen Schritt der Polymerisation mindestens einer siliciumorganischen Ausgangsverbindung in Anwesenheit von Metallionen enthält, wobei die Siloxan-Ausgangsverbindung und die Metallionen bei dem Vorgang der Polymerisation vorteilhafter Weise in möglichst homogener Verteilung vorliegen.

[0013] Bei einer ersten bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen katalytisch aktiven Zusammensetzung ist ein Teil der enthaltenen Metallionen und/oder Metallatome komplexartig an dem mindestens einen Polysiloxan gebunden. Dieser Teil kann je nach den gewählten Bedingungen unterschiedlich groß sein, und hohe Werte bis hin zu 100% annehmen. Um eine derartige komplexartige Bindung der Metallionen und/oder Metallatome an dem mindestens einen Polysiloxan zu ermöglichen/erleichtern/verbessern ist gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform das Polysiloxan der erfindungsgemäßen katalytisch aktiven Zusammensetzung erhalten aus mindestens einer siliciumorganischen Verbindung, die mindestens eine heteroatomhaltige funktionelle Gruppe enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Amino-, Amido-, Carboxyl-, Sulfonsäure-, Thio- oder Cyanogruppe, oder einer Mischung davon.

[0014] Bevorzugte Beispiele von der silicumorganischen Verbindung sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminopropyltriethoxysilan, Aminobutyltriethoxysilan, Aminophenoxypropyltrimethoxysilan, Aminophenyltrimethoxysilan, Aminopropylmethyldiethoxysilan, Aminoethylaminopropylmethyldimethoxysilan, Trimethoxysilylpropyl-benzimidazol-5-amid, Trimethoxysilylpropyl-imidazol-2-amid, Trimethoxysilylphenylsulfonsäure, und Trimethoxysilylethylphenylsulfonsäure, oder einer Mischung davon.

[0015] Bevorzugte im/am Polysiloxan vorhandene und/oder komplexartig daran gebundene Metallionen und/oder Metallatome sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Platin, Palladium, Nickel, Ruthenium, Eisen, Kupfer, Zink, Rhenium, Rhodium, Iridium, Osmium, Selen, Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Cobalt, Zirconium, Molybdän, Cadmium, Gold, Silber, oder einer Mischung davon.

[0016] Die erfindungsgemäße katalytisch aktive Zusammensetzung kann neben den oben beschriebenen Bestandteilen weiter wenigstens eine Komponente A enthalten, die der Zusammensetzung elektrische Leitfähigkeit verleiht. Diese Komponente A ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus elektrisch leitfähigen Kohlenstoffkomponenten wie z.B. Ruß oder Graphit, Metall oder einem leitfähigen Polymer, bevorzugt Polyanilin, Polythiophen oder Polypyrazol, wobei die leitfähigen Polymere optional sulfoniert, phosphoniert, carboxyliert und/oder mit wenigstens einem der Metalle gemäß Anspruch 5 dotiert sein können, oder einer Mischung davon.

[0017] Es kann aber auch die Eigenleitfähigkeit der katalytisch aktiven Zusammensetzung gesteigert werden, insbesondere bei kohlenstoffreichen siliciumorganischen Komponenten, wenn der Vernetzung eine Temperaturbehandlung (Polymerpyrolyse) nachgeschaltet wird. Dazu kann man bereits in der Synthese der Ausgangs-

mischungen phenylhaltige oder mit längeren aliphatischen Resten und vernetzbaren Gruppen wie Alkoxy und Chlorgruppen versehene siliciumorganische Komponenten in die Vernetzungsreaktion einbinden und mittels einer Pyrolyse in elektrisch leitfähige Kohlenstoffanteile überführen.

[0018] Eine elektrische Leitfähigkeit der erfindungsgemäßen katalytisch aktiven Zusammensetzung ist beispielsweise dann von Vorteil, wenn die Zusammensetzung als Elektrokatalysator in einer MEA verwendet wird. Durch katalytische Zersetzung des Brennstoffs in einer Elektrokatalysatorschicht entstehende Elektronen können dann in der Elektrokatalysatorschicht selbst abgeleitet werden. Wenn die erfindungsgemäße katalytisch aktive Zusammensetzung als Katalysator bei der Durchführung von Reaktionen anorganischer oder organischer Verbindungen verwendet wird, beispielsweise in Form eines Membrankatalysators, ermöglicht eine elektrische Leitfähigkeit, dass der Katalysator elektrisch beheizt werden kann.

[0019] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die katalytisch aktive Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung ein flexibilisierendes und/oder netzwerkmodifizierendes Polymer. Ein solches Polymer ist bevorzugt ein siliciumorganisch abgeleitetes Block-Copolymer, bevorzugt Polydimethylsiloxan, Diphenylsiloxan-dimethylsiloxan-SiOH-terminiert, Diphenylsiloxan-dimethylsiloxan-vinyl-terminiert, wobei die phenyltragenden Polymere optional sulfoniert sein können.

[0020] Das Netzwerk und die Porosität der katalytisch aktiven Matrix der erfindungsgemäßen Zusammensetzung lässt sich durch Wahl der zur Vernetzung eingesetzten Precursoren bereits auf molekularer Ebene während der Synthese voreinstellen. Hier ist durch Wahl bestimmter molarer Anteile an di-, tri- oder tetrafunktioneller siliciumorganischer Vernetzungskomponenten und bestimmter funktioneller Seitengruppen das Netzwerk weitergehend modifizierbar. Durch gezielte Prozesssteuerung der Vernetzung mittels Variation der Temperaturführung, des Gasdurchsatzes sowie Wahl des eingespeisten Gases zur Nachvernetzung lässt sich die Matrix bezüglich Maschenweite und Porosität modifizieren.

[0021] Durch diese gezielte Prozessführung lässt sich das Katalysatormaterial somit von sehr dichten, beispielsweise mit Wasserstoff gerade noch penetrierbaren Gefügen bis zu meso- und makroporösen Gefügen variieren und auf das jeweilige technische Anwendungsgebiet optimieren. Dies ermöglicht auch den Einsatz als trennselektive und katalytisch aktive Membranen.

[0022] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen katalytisch aktiven Zusammensetzung enthält diese wenigstens eine Komponente B, die der Zusammensetzung Protonenleitfähigkeit verleiht. Durch eine derartige Protonenleitfähigkeit kann beispielsweise eine verstärkt acide katalysierte Reaktion durchgeführt werden, wenn die katalytisch aktive Zusammensetzung in einem/als Katalysator verwendet wird. Wird die katalytisch aktive Zusammensetzung in einem/als Elektrokatalysator in einer MEA verwendet, bietet eine möglichst effektive Protonenleitfähigkeit den Vorteil, dass diese den Transport der in dieser Schicht erzeugten Protonen zu der protonenleitfähigen Schicht verbessert.

[0023] Es ist jedoch selbstverständlich, dass sämtliche hier oben sowie nachfolgend erläuterten Modifikationen und Ausführungsformen der katalytisch aktiven Zusammensetzung beliebig kombiniert werden können, so wie es die jeweilige Anwendung erfordert. Es kann beispielsweise ein Katalysator in Form einer Membran neben der katalytisch aktiven Zusammensetzung die Komponente A zur Erzeugung elektrischer Leitfähigkeit enthalten, ebenso wie weiter die Komponente B zur Erzeugung von Protonenleitfähigkeit. Ein derartiger Katalysator, wie er beispielsweise in Membranreaktoren zur C-H-Aktivierung zur Synthese organischer Substanzen wie der katalytischen Umsetzung von Olefinen zu höheren Kohlenwasserstoffen verwendet werden kann, kann dann beispielsweise elektrisch beheizt werden und ermöglicht gleichzeitig eine verstärkt acide katalysierte Reaktion.

[0024] Vorteilhafter Weise ist die Komponente B dabei ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus wenigstens einem

a) protonenleitfähigen vernetzten Polysiloxan,
b) perfluorierten Kohlenwasserstoff-Gerüst mit sulfonierten Alkyletherseitengruppen (z.B. Nafion)
c) Polybenzimidazol, oder einer Mischung davon.

[0025] Wenn ein vernetztes Polysiloxan als protonenleitfähige Komponente in der katalytisch aktiven Zusammensetzung enthalten ist, ist diese gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ein vernetztes protonenleitfähiges Polysiloxan mit einem Polysiloxan-Grundgerüst und mit heteroatomhaltigen funktionellen Gruppen in der Seitenkette, umfassend acide Gruppen, wie beispielsweise Sulfonsäure-, Phosphonsäure- 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.

[0026] Dieses vernetzte protonenleitfähige Polysiloxan umfasst in vorteilhafter Weise im Ring stickstoffhaltige aromatische Heterocyclen, die jeweils über einen eine Amidfunktion umfassenden organischen Spacer an jeweilige Si-Atome des Polysiloxan-Grundgerüsts gebunden sind.

[0027] Weiter können bei diesem vernetzten protonenleitfähigen Polysiloxan einzelne oder sämtliche im Ring stickstoffhaltigen aromatischen Heterocyclen ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus gegebenenfalls substituiertem Benzimidazol und gegebenenfalls substituiertem Imidazol.

[0028] Des weiteren können bei diesem vernetzten protonenleitfähigen Polysiloxan einzelne oder sämtliche im Ring stickstoffhaltigen aromatischen Heterocyclen jeweils über einen eine Amidfunktion umfassenden organischen Spacer mit 5–10 Kettenatomen, bevorzugt 5-8 an jeweilige Si-Atome des Polysiloxan-Grundgerüsts gebunden sein und die jeweilige Amidfunktion direkt kovalent an den zugehörigen Heterocyclus gebunden sein.

[0029] Auch können bei diesem vernetzten protonenleitfähigen Polysiloxan 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 sein, 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.

[0030] Des weiteren können bei diesem vernetzten protonenleitfähigen Polysiloxan einzelne oder sämtliche Sulfonsäure-, Phosphonsäure- und/oder Carboxyl-Gruppen jeweils direkt mit einem aromatischen Ring verbunden sein, der jeweils direkt über eine Kette mit 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 Kettenatomen an jeweilige Si-Atome des Polysiloxan-Grundgerüsts gebunden ist. Ebenfalls bevorzugt ist es, wenn die Kette zwischen dem aromatischen Ring und dem jeweiligen Si-Atom 5 oder 6 Kettenatome und zumindest einmalig die Kettenatomabfolge C-N-C umfasst, bevorzugt in Form der Gruppierung C(O)-NH-C.

[0031] Bei dem in den vorhergehenden Absätzen beschriebenen vernetzten protonenleitfähigen Polysiloxan kann 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 besitzen. Neben dem Polysiloxan-Grundgerüst können – wie weiter oben bereits angedeutet – weitere Netzwerkstrukturen im vernetzten protonenleitfähigen Polysiloxan existieren, z.B. (bei der Option (a)) als Netzwerkstrukturen, welche durch die Polymerisation von styrylfunktionalisiertem Silan erhalten werden (vgl. DE 101 63 518 A1).

[0032] 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 dieses vernetzten protonenleitfähigen Polysiloxans möglich, beispielsweise um den protonenleitenden Gruppen des Polysiloxans, also der Sulfonsäure-, Phosphonsäure bzw. Carboxyl-Gruppe sowie der N-heteroaromatischen Gruppe, mehr Raum für Umlagerungsreaktionen zu geben. Das vernetzte protonenleitfähige Polysiloxan umfasst dann Atomgruppierungen des Typs -O-Si(Phenyl)$_2$-O- und/oder -O-Si(CH$_3$)$_2$-O-.

[0033] Bei Einsatz von Diphenyldimethoxysilan und/oder Dimethyldimethoxysilan umfasst das vernetzte protonenleitfähige Polysiloxan 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 Sulfonsäure-Gruppen-substituiert sein.

[0034] Bei dem hier beschriebenen vernetzten protonenleitfähigen Polysiloxan kann weiter das Mengenverhältnis von (i) den im Ring stickstoffhaltigen aromatischen Heterocyclen zu (ii) den Sulfonsäure-, Phosphonsäure und/oder Carboxyl-Gruppen im Bereich von 3:1 bis 1:2 liegen, wobei es bevorzugt im Bereich von 3:1 bis 1:1 liegt.

[0035] Wenn eine besonders gute Protonenleitfähigkeit für das vernetzte protonenleitfähige Polysiloxan erwünscht ist, können in das vernetzte Polysiloxan Imidazole eingelagert werden. Vorteilhafterweise werden zur

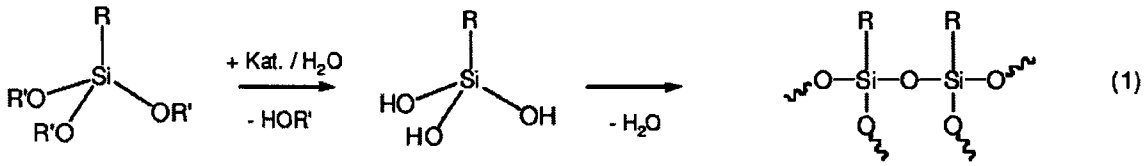
Synthese der vernetzten protonenleitfähigen Polysiloxane Syntheserouten gewählt, bei denen Imidazol als Nebenprodukt entsteht, das dann bei der Vernetzung zumindest teilweise im Membran-Netzwerk gehalten werden kann.

[0036] Ein beispielhaftes Verfahren zur Herstellung eines vernetzten protonenleitfähigen Polysiloxans umfasst die folgenden Schritte: Hydrolysieren und Kondensieren einer in einer Flüssigkeit gelösten Mischung umfassend (i) ein eine Sulfonsäure-, Phosphonsäure 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. Vorteilhafterweise wird dabei das eine Sulfonsäure-, Phosphonsäure- 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.

[0037] Der Rest R^2 ist vorzugsweise ein aromatisch-aliphatischer Rest, der über seinen aromatischen Teil mit der Sulfonsäure-Gruppe $HOSO_2$-, Phosphonsäure-Gruppe $(HO)_2PO$- bzw. der Carboxyl-Gruppe HOCO- und über seinen aliphatischen Teil mit dem Silicium verbunden ist.

[0038] 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.

[0039] Das vernetzte protonenleitfähige Polysiloxan basiert – 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 jeweiligen Erfordernisse 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 bzw. eine platinkatalysierte Hydrosilylierung zur Vernetzung nutzen, die zu (zusätzlichen) Verknüpfungsstellen führt, vgl. hierzu das angegebene Beispiel in Gleichung 2 für die radikalische Vernetzung.



[0040] Der Vernetzungsgrad der Polysiloxan-Grundgerüste und damit die Materialeigenschaften der verknüpften protonenleitfähigen Polysiloxane 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 nichtplastische 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.

[0041] Zur Erhöhung der Hydrophilie eines vernetzten protonenleitfähigen Polysiloxans kann es sinnvoll sein, in das Netzwerk Verbindungen einzubauen, deren hydrophiler Charakter besonders ausgeprägt ist. Insbesondere kann N-(3-Triethoxysilylpropyl)-gluconamid über eine Hydrolyse-/Kondensationsreaktion in das Siloxangerüst eines vernetzten protonenleitfähigen Polysiloxans integriert werden, um so die Hydrophilie zu erhöhen.

[0042] Zur Herstellung der vernetzten protonenleitfähigen Polysiloxane werden – wie oben ausgeführt – unter Anderem Sulfonsäure-, Phosphonsäure- und/oder Carboxyl-Gruppen tragende Silane eingesetzt.

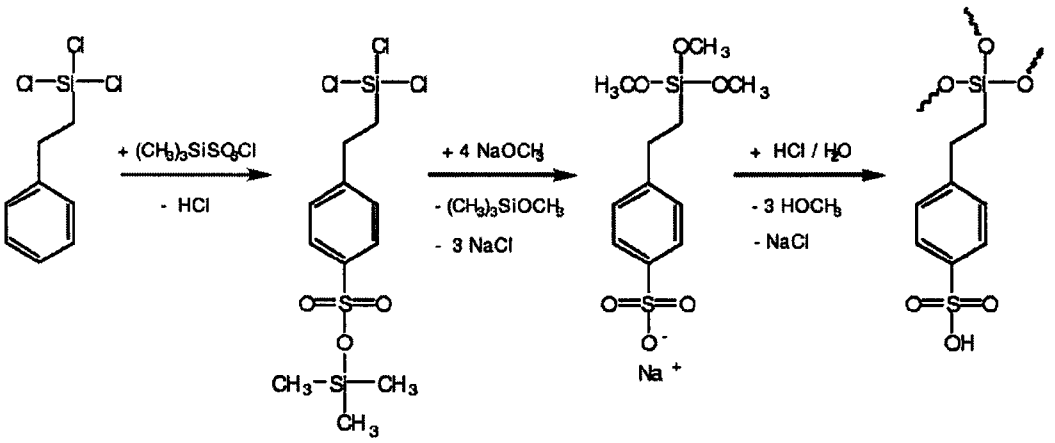
[0043] Sulfonsäure- Phosphonsäure- oder Carboxyl-Gruppen tragende Silane lassen sich herstellen, indem die Azolid-Methode ausgehend von Carbonsäurederivaten der aromatischen Sulfonsäuren (wie z.B. Sulfobenzoesäure) oder Carboxylsäuren angewendet wird. Die Azolid-Methode, die wie vorstehend beschrieben 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.

[0044] Bei Anwendung der Azolid-Methode ergeben sich zunächst Silane, in denen Sulfonsäure-Phosphonsäure- 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 vernetztes protonenleitfähiges Polysiloxan hergestellt, ergibt sich eines, in dem einzelne oder sämtliche Sulfonsäure- Phosphonsäure- und/oder Carboxyl-Gruppen jeweils direkt mit einem aromatischen Ring verbunden sind, der jeweils direkt über eine Kette mit beispielsweise fünf oder sechs Kettenatomen 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.

[0045] 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.

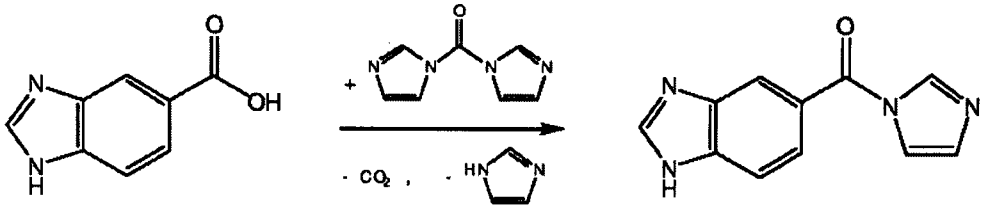
[0046] Weiter alternativ kann zur Herstellung von Sulfonsäure-Gruppen tragenden Silanen ein zu sulfonierendes aromatisches Silan mit Chlorsulfonsäuretrimethylsilylester umgesetzt werden (vgl. M. Schmidt, H. Schmidbaur, Zur Kenntnis von Chlorschwefelsäuresilylestern, Chemische Berichte, 95, 1962, 47).

[0047] Sowohl bei der Umsetzung mit Chlorsulfonsäure als auch bei der Reaktion mit Chlorsulfonsäuretrimethylsilylester wird ausgehend von einem Silan mit Alkoxy- oder Sigebundenen 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 Sulfonsäure-Gruppe zunächst über eine elektrophile Substitutionsreaktion an den Aromaten gebunden. Eine anschließende Umsetzung mit Natriummethanolat „entschützt" und überführt die Sulfonsäure-Gruppe 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)

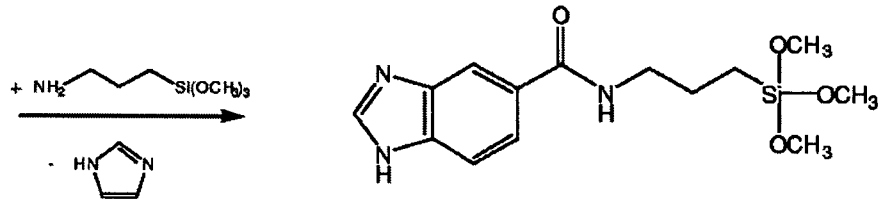
[0048] Zur Herstellung eines einen stickstoffhaltigen aromatischen Heterocyclus umfassenden Silans, in dem der stickstoffhaltige Heterocyclus über einen eine Amidfunktion umfassenden organischen Spacer an das zugehörige Silan-Si-Atom gebunden ist, lässt sich – wie Untersuchungen gezeigt haben – ebenfalls 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

[0049] Diese Variante der Azolid-Methode führt zur Synthese eines Silans mit einem stickstoffhaltigen Heterocyclus, der über einen eine Amidfunktion umfassenden organischen Spacer an das zugehörige Silan-Si-Atom gebunden ist.

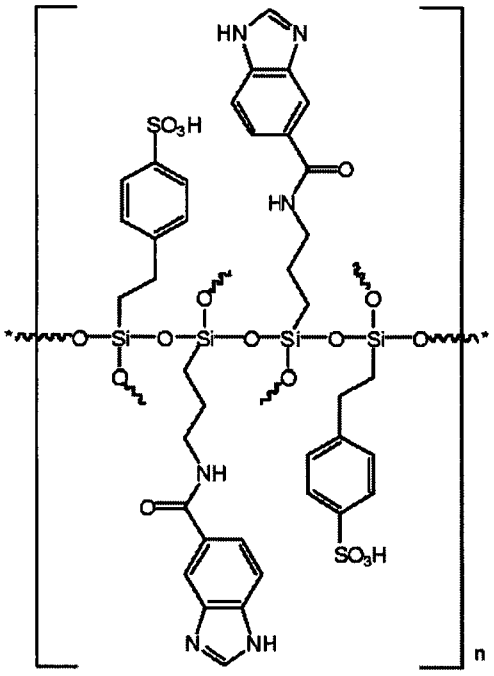
[0050] Die vorstehend erläuterten Syntheserouten führen zu Prekursoren (siliciumorganischen Verbindungen, die (a) Sulfonsäure-, Phosphonsäure- oder Carboxyl-Gruppen bzw. (b) N-heteroaromatische Gruppen tragen), die gegebenenfalls in Kombination mit weiteren siliciumorganischen Verbindungen zu erfindungsgemäßen Polysiloxanen und Membranen verarbeitet werden und dort die protonenübertragende Funktion vollständig oder zumindest im Wesentlichen übernehmen.

[0051] Bereits weiter oben wurde ausgeführt, dass ein Verfahren zur Herstellung eines vernetzten protonenleitfähigen Polysiloxans die Hydrolyse und Kondensation einer in einer Flüssigkeit gelösten Mischung umfasst, die (i) eine Sulfonsäure-, Phosphonsäure- oder Carboxyl-Gruppe tragendes Silan sowie (ii) ein stickstoffhaltigen aromatischen Heterocyclus umfassendes Silan enthält. Zur Herstellung einer 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 Hydroly-

se/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.

[0052] Besonders temperaturstabile Membranen aus vernetztem protonenleitfähigem Polysiloxan 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.

[0053] Die nachfolgende Formel I illustriert das Strukturmotiv dieser 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 1

[0054] Im industriellen Maßstab erfolgt die Fertigung dieser Membranen vorzugsweise mittels Extrusion oder Tape Casting in einer automatisch arbeitenden Anlage.

[0055] In manchen Fällen kann es sinnvoll sein, in einem Verfahren zur Herstellung eines vernetzten protonenleitfähigen Polysiloxans 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- Phosphonsäure- 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 Kondensationsreaktion.

[0056] Weitere Informationen, Techniken und Verfahren bezüglich der oben beschriebenen vernetzten protonenleitfähigen Polysiloxane sind in der deutschen Patentanmeldung 102004023586.4 sowie der die Priorität dieser Anmeldung in Anspruch nehmenden internationalen Anmeldung PCT/EP2005/052165 offenbart. Der Inhalt dieser Anmeldungen wird durch Bezugnahme in die vorliegende Anmeldung eingeschlossen.

[0057] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann das mindestens eine Polysiloxan in der katalytisch aktiven Zusammensetzung das vorstehend offenbarte vernetzte protonenleitfähige Polysiloxan sein.

[0058] Die vorliegende Erfindung betrifft weiter eine MEA, die mindestens eine Schicht mit/aus einem protonenleitfähigen Material und mindestens eine Schicht mit/aus der erfindungsgemäßen katalytisch aktiven Zusammensetzung enthält. Die Schicht mit/aus der erfindungsgemäßen katalytisch aktiven Zusammensetzung kann dabei auf der Kathodenseite, auf der Anodenseite oder auf beiden Seiten der Schicht mit/aus einem protonenleitfähigen Material vorhanden sein.

[0059] Die aus den vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen katalytischen Zusammensetzungen in Kombination mit elektrisch- und protonenleitfähigen Komponenten gefertigten MEAs können dabei jeden geeigneten Aufbau aufweisen.

[0060] Beispielsweise kann die MEA eine Schicht mit/aus einem protonenleitfähigen Material, dazu benachbart mindestens eine Schicht mit/aus einer erfindungsgemäßen katalytisch aktiven Zusammensetzung, die nicht elektrisch leitfähig und nicht protonenleitfähig oder nicht elektrisch leitfähig aber protonenleitfähig ist, und dazu benachbart mindestens eine Schicht mit/aus einer erfindungsgemäßen katalytisch aktiven Zusammensetzung aufweisen, die sowohl elektrisch leitfähig als auch protonenleitfähig ist.

[0061] Ein weiteres Beispiel einer unter die vorliegende Erfindung fallenden MEA weist eine Schicht mit/aus einem protonenleitfähigen Material und dazu benachbart mindestens eine Schicht mit/aus einer erfindungsgemäßen katalytisch aktiven Zusammensetzung auf, die sowohl elektrisch leitfähig als auch protonenleitfähig ist.

[0062] Zu den zahlreichen weiteren möglichen Ausführungsformen der erfindungsgemäßen MEA zählt auch ein solches Beispiel, bei dem benachbart zu einer Schicht mit/aus einem protonenleitfähigen Material eine Schicht mit/aus einer erfindungsgemäßen katalytisch aktiven, nicht elektrisch leitfähigen Zusammensetzung folgt, auf der eine elektrisch leitfähige Schicht aus einem geeigneten Material vorhanden ist.

[0063] Selbstverständlich kann die erfindungsgemäße MEA auch eine katalytisch aktive Schicht enthalten, in der neben der erfindungsgemäßen katalytisch aktiven Zusammensetzung auch konventionelle elektrokatalytisch aktive Materialien enthalten sind, wie beispielsweise die oben erwähnten graphitgeträgerten platinhaltigen Materialien. Gleiches gilt für die optional in der katalytisch aktiven Schicht einer MEA enthaltenen protonenleitfähigen Komponenten.

[0064] Bei den erfindungsgemäßen MEAs können die Schichten mit/aus der erfindungsgemäßen katalytisch aktiven Zusammensetzung und/oder der elektrisch leitfähigen Schicht in einer Dicke im Bereich von Nanometern bis Mikrometern verwendet werden.

[0065] In der MEA ist das protonenleitfähige Material bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus wenigstens einem vernetzten protonenleitfähigen Polysiloxan wie es in den Ansprüchen 12 bis 22 definiert ist, einem perfluorierten Kohlenwasserstoff-Gerüst mit sulfonierten Alkyletherseitengruppen (z.B. Nafion), Polybenzimidazol, oder einer Mischung davon.

[0066] Durch die erfindungsgemäße katalytisch aktive Zusammensetzung ergibt sich bei einer derartigen MEA der Vorteil, dass im Bereich einander zugewandter Oberflächen der Schichten) mit/aus der katalytisch aktiven Zusammensetzung und der Schicht mit/aus dem protonenleitfähigen Material eine Durchdringung der katalytisch aktiven Zusammensetzung und/oder der katalytisch aktiven Zusammensetzung und des protonenleitfähigen Materials gegeben ist. Durch die erfindungsgemäße katalytisch aktive Zusammensetzung ist es somit möglich, eine homogene Übergangsphase zwischen der Katalysatorschicht in das Elektrolytmaterial zu erzeugen. Wie oben bereits erwähnt wurde, ist eine solche homogene Übergangsphase notwendig, um die in der Elektrokatalysatorschicht entstehenden Ionen (Protonen bzw. Anionen) möglichst schnell und effizient in die Polymer-Elektrolyt-Membran zu transferieren.

[0067] Die Erfinder haben darüber hinaus festgestellt, dass wenn die erfindungsgemäße MEA so ausgebildet

ist, dass die protonenleitfähige Schicht mindestens eine Siloxankomponente enthält, sich beim Aufbringen Schicht aus/mit einer erfindungsgemäßen katalytisch aktiven Zusammensetzung nicht nur die oben beschriebene Durchdringung der katalytisch aktiven Zusammensetzung und des protonenleitfähigen Materials ausbildet, sondern darüber hinaus im Bereich einander zugewandter Oberflächen der Schichten) mit/aus der katalytisch aktiven Zusammensetzung und der Schicht mit/aus dem protonenleitfähigen Material eine kovalente Verknüpfung von Siloxankomponenten der katalytisch aktiven Zusammensetzung und/oder von Siloxankomponenten der katalytisch aktiven Zusammensetzung mit Siloxankomponenten des protonenleitfähigen Materials gegeben ist.

[0068] Diese kovalente Verknüpfung kommt durch Kondensation, Hydrosilylierung (Additionsreaktion) oder radikalische Bindungsknüpfung zustande. Diese Vernetzungsreaktionen können einzeln oder in Kombination genutzt werden.

[0069] Aufgrund der Stoffähnlichkeit, die insbesondere dann gegeben ist, wenn eine erfindungsgemäße katalytisch aktive Zusammensetzung als Elektrokatalysator verwendet wird oder in diesem enthalten ist, und als protonenleitfähige Schicht ein vernetztes protonenleitfähiges Polysiloxan gemäß einem der Ansprüche 12 bis 22 verwendet wird oder in der protonenleitfähigen Schicht enthalten ist, wird in der Membran-Elektroly-Membran durch die kovalente Verknüpfung eine innigere und homogenere Durchdringung des Elektrokatalysators mit der protonenleitenden Membran erreicht, als dies bisher möglich war. Es ergibt sich somit eine erheblich verbesserte Übergangsphase zwischen Elektrokatalysator und protonenleitfähiger Schicht, was zu einem optimierten Protonentransfer aus dem Elektrokatalysatorsystem zur protonenleitenden Membran führt.

[0070] Stofflich ähnlich bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die Materialien auf funktionalisierten siliciumorganischen Verbindungen und daraus vernetzten Polysiloxanen basieren.

[0071] Diese Übergangsphase zwischen beiden Komponenten wird in den bisherigen Membran-Elektroden-Einheiten (MEAs) immer noch als problematisch angesehen, da sich in den bisher zur Verwendung kommenden Elektrokatalysatorsystemen immer noch hohe Kontaktwiderstände und gehemmter Protonentransfer einstellen. Diese Nachteile werden durch die erfindungsgemäße MEA überwunden.

[0072] Durch die erfindungsgemäße katalytisch aktive Zusammensetzung ist es möglich MEAs zu erzeugen, die im Vergleich zu denjenigen nach dem Stand der Technik neben den bereits oben beschriebenen Vorteilen noch eine ganze Reihe von weiteren Vorteilen aufweisen:

– aufgrund der hohen katalytischen Aktivität kann der Gehalt an teuren Edelmetallen im Vergleich zu herkömmlichen Elektrokatalysatorschichten nach jetzigen Erkenntnissen jedenfalls um 50% und mehr gesenkt werden, was eine wesentliche Kosteneinsparung ermöglicht;

– die erfindungsgemäße katalytisch aktive Zusammensetzung weist eine hervorragende Temperaturstabilität auf, so dass die Betriebstemperatur in den Brennstoffzellen erhöht werden kann, was die Geschwindigkeit der in den Brennstoffzellen ablaufenden Reaktionen erhöht. Gleichzeitig verschiebt sich bei erhöhten Betriebstemperaturen von mehr als ca. 125°C das CO/CO_2-Gleichgewicht mehr zu Gunsten des CO_2, was die Gefahr einer Vergiftung des Elektrokatalysators durch CO verringert.;

– die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann in Nanometer dicken Schichten aufgebracht und verwendet werden. Dies führt nicht nur zu einer höheren Dispersionsgeschwindigkeit sondern aufgrund der Materialeinsparung zu einer nochmaligen Verringerung der Kosten bei der Herstellung der MEAs.

[0073] Des Weiteren haben die Erfinder festgestellt, dass die erfindungsgemäße katalytisch aktive Zusammensetzung sich auch auf konventionelle protonenleitfähige Materialien, wie z.B. Nafion oder Polybenzimidazol, sehr gut in sehr dünnen Schichten ausbringen lässt. Dies lässt darauf schließen, dass auch bei diesen protonenleitfähigen Materialien eine verbesserte Übergangsphase zwischen der katalytisch aktiven Zusammensetzung als/im Elektrokatalysator und der protonenleitfähigen Schicht ausgebildet wird.

[0074] Die erfindungsgemäße katalytisch aktive Zusammensetzung eignet sich jedoch nicht nur als Elektrokatalysator für eine MEA oder als Bestandteil eines solchen Elektrokatalysators. Wie die Erfinder herausgefunden haben und oben bereits angesprochen wurde, eignet sich die Zusammensetzung auch in besonders geeigneter Weise zur Katalyse bei der Durchführung von Reaktionen organischer und/oder anorganischer Verbindungen. Dabei kann die katalytisch aktive Zusammensetzung selbst als Katalysator eingesetzt werden oder Teil des verwendeten Katalysators bilden.

[0075] Bei einem derartigen Katalysator kann dabei in vorteilhafter Weise die katalytisch aktive Schicht als dünne Schicht, bevorzugt als Nanoschicht, auf einem Trägermaterial ausgebildet sein. Als Trägermaterial kön-

nen sowohl polymere Werkstoffe als auch anorganische Werkstoffe, wie beispielsweise (poröse) Keramikmaterialien verwendet werden. Der Träger kann beispielsweise die Form von Flachmodulen, Rohrmodulen, Bulkmaterial und/oder Schaummaterial aufweisen. Somit können hochporöse, katalytisch aktive und ggf. elektrisch leitfähige Träger erzeugt werden, die beispielsweise in der Tiefenfiltrationstechnik zum Einsatz kommen können.

[0076] Auch kann der erfindungsgemäße Katalysator in jedweder geeigneten Form ausgebildet sein, beispielsweise in Form einer konventionellen Katalysatorschüttung, als selbsttragende Folie, als Stützstrukturen tragende Membranfolie, oder mit einem flächigen, teilchenförmigen und/oder (mikro)röhrenförmigen Trägermaterial. Derartige Katalysatoren lassen sich beispielsweise in Form von Rohrreaktoren oder flachstrukturierten Membranreaktoren für die chemische Reaktionstechnik einsetzen.

[0077] Im Fall von Katalysatorschüttungen können die hergestellten Katalysatoren auf die für den Anwendungsfall benötigte Korngröße z.B. durch mechanische Behandlung und anschließendem Sieben gebracht werden.

[0078] Wie oben dargelegt wurde, besteht die erfindungsgemäße katalytisch aktive Zusammensetzung aus mindestens einem Polysiloxan mit Metallionen und/oder Metallatomen. Als solches ist diese Zusammensetzung bereits als Katalysator verwendbar. Gemäß einer ersten bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen katalytischen Zusammensetzung sind die Metallionen und/oder Metallatome komplexartig an das Polysiloxan gebunden.

[0079] Wie die Erfinder weiter herausgefunden haben, behält die erfindungsgemäße katalytische Zusammensetzung katalytische Eigenschaften selbst dann, wenn man diese Zusammensetzung oder einen damit gebildeten Katalysator auf eine Temperatur erwärmt, bei der die komplexartigen Bindungen beginnen sich zu zersetzen, was in der Regel ab etwa 250°C der Fall ist. Diese katalytische Eigenschaft macht dieses Material ideal geeignet für den Einsatz als Membranreaktoren in unterschiedlicher Modulform (z.B. Rohrbündelreaktoren) für Prozesse der chemischen Reaktionstechnik. Beschichtet man beispielsweise – keramische Module mit einer Sol-Gel-Schicht und diese mit der erfindungsgemäßen katalytisch aktiven Zusammensetzung, kann durch die resultierenden Schichten eine über weite Bereiche graduierte Porosität und daraus resultierende Trennselektivität erreicht werden.

[0080] Wenn man die erfindungsgemäße katalytisch aktive Zusammensetzung oder einen unter Verwendung dieser Zusammensetzung ausgebildeten Katalysator, beispielsweise in Form einer Nanoschicht der katalytisch aktiven Zusammensetzung auf einem keramischen Trägermaterial, auf eine Temperatur zwischen etwa 100°C und 650°C erwärmt, was bevorzugt unter einer Atmosphäre aus einem Schutzgas oder Wasserstoffgas erfolgt, und anschließend den Zustand der Oberfläche untersucht, stellt man fest, dass die ursprünglich vorhandenen Metallionen bzw. Metallatome immer noch entweder als Metallkomplexe, einzelne Atome/Ionen oder als winzigste Metallcluster mit einem Durchmesser von ≤ 3 nm in hochdisperser Form vorliegen. In der Regel bilden sich die Metallcluster bei einer Behandlung der katalytisch aktiven Zusammensetzung bei einer Temperatur ab etwa 400°C.

[0081] Die Erfinder erklären sich diese Beobachtung damit, dass die ursprünglich in dem Polysiloxan vorhandenen Metallionen und/oder Metallatome durch das sie umgebende Gerüst aus Polysiloxan quasi fixiert sind. Bei Erwärmung über eine Temperatur, bei der sich die komplexartigen Bindungen beginnen zu zersetzen, werden die Metallionen und/oder Metallatome aber durch das sie umgebende Gerüst daran gehindert, sich zu größeren Gruppen zusammenzufinden. Auf diese Weise wird auf höchst vorteilhafte Weise erreicht, dass auch bei höheren Temperaturen eine hochdisperse Verteilung und auch eine hohe katalytische Aktivität beibehalten werden.

[0082] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung einer katalytisch aktiven Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 23 enthält die Schritte:

a) Lösen mindestens einer siliciumorganischen Verbindung in einem organischen Lösungsmittel;
b) Lösen mindestens einer Metallverbindung, bevorzugt einer halogenierten Metallverbindung, in einem organischen Lösungsmittel, das mit dem in Schritt a) verwendeten organischen Lösungsmittel mischbar ist;
c) Mischen der in Schritt a) erhaltenen Lösung mit der in Schritt b) erhaltenen Lösung;
d) Reagieren lassen der mindestens einen siliciumorganischen Verbindung und der mindestens einen Metallverbindung;
e) Entfernen des/der Lösungsmittel nach Beendigung der Reaktion;

[0083] Dieses Verfahren kann dadurch modifiziert werden, dass nach Schritt d) der Lösung eine Komponente A und/oder eine Komponente B und/oder ein flexibilisierendes und/oder netzwerkmodifizierendes Polymer zugegeben wird. Die Komponente A kann dabei beispielsweise in Form einer dispersen Suspension eines elektrisch leitfähigen Feststoffes, wie z.B. Polyanilin oder Nano-Graphit-Pulver oder Metalle, durch Mischen mit den oben genannten Lösungen zugegeben werden.

[0084] Eine weitere Variation des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, dass bei Schritt e) die Lösung als dünner Flüssigkeitsfilm ausgebracht wird und man das/die Lösungsmittel bei Raumtemperatur abdampfen lässt. Diese Variation kann gleichzeitig dazu verwendet werden, die erfindungsgemäße katalytisch aktive Zusammensetzung auf einem Trägermaterial aufzubringen. Da, wie oben geschildert, die katalytisch aktive Zusammensetzung in einem Lösungsmittel gelöst vorliegt, können durch entsprechende Einstellung des Verdünnungsgrades beim Ausbringen des Flüssigkeitsfilms nur sehr geringe Mengen an katalytisch aktiver Zusammensetzung pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels verbleibt folglich auch nur eine ganz dünne Schicht der katalytisch aktiven Zusammensetzung auf dem Trägermaterial zurück. Die Dicke dieser Schicht ist praktisch beliebig einstellbar und es ist jedenfalls möglich, Schichten mit einer Dicke vom Nanometer-Bereich bis hin zum unteren µm-Bereich zu erzeugen. In jedem Fall werden aber eine hohe Dispersion des aktiven Metalls und die Bildung von hochaktiven Schichten erreicht.

[0085] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden bevorzugt organische Lösungsmittel verwendet das/die ausgewählt ist/sind aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen Alkoholen, aromatischen Alkoholen, wobei diese ein- oder mehrwertig sein können, sowie Chloroform, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Acetonitril oder Toluol, sowie Mischungen davon.

[0086] Bevorzugte Beispiele für die Alkohole sind Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol, Octanol, Decanol, Glycerol, Cyclohexanol, sowie sämtliche Isomere der acht letztgenannten und Phenol.

[0087] Weiter kann nach Abdampfung des/der Lösungsmittels) die Zusammensetzung einer reaktiven Nachvernetzung/Polymerpyrolyse oder einer Temperaturbehandlung unter Schutzgas oder Wasserstoffgas unterzogen werden.

[0088] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung einer MEA enthält die Schritte: Aufbringen von mindestens einer Schicht mit/aus einer katalytisch aktiven Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 23 auf mindestens eine Schicht mit/aus einem protonenleitfähigen Material. Da, wie oben bereits erwähnt wurde, die Schicht mit/aus einer katalytisch aktiven Zusammensetzung sowohl auf der Kathoden- als auch auf der Anodenseite einer MEA verwendbar ist, kann das Aufbringen der Schicht entweder auf einer Seite oder auf beiden Seiten einer Schicht eines protonenleitfähigen Materials erfolgen.

[0089] Das Aufbringen der mindestens einen Schicht mit/aus der katalytisch aktiven Zusammensetzung auf der mindestens einen Schicht mit/aus einem protonenleitfähigen Materials kann in bevorzugter Weise mittels Spin-Coating, Pressen, Heißpressen oder reaktiven Beschichtens erfolgen.

[0090] Die katalytisch aktive Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 23 sowie der MEA nach einem der Ansprüche 24 bis 29 wird bevorzugt in einer Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle oder einer Hochtemperatur-Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle verwendet, wobei die jeweilige Brennstoffzelle Betriebstemperaturen zwischen etwa –20°C und etwa 250°C aufweisen kann.

[0091] Die katalytisch aktive Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 23 sowie des Katalysators nach einem der Ansprüche 30 bis 36 kann bevorzugt zur Synthese organischer Verbindungen, beispielsweise in Membranreaktoren über Hydrierungsreaktionen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, und zur katalytischen Reinigung von Abgasen verwendet werden. Bei Verwendung zur katalytischen Reinigung von Abgasen können die katalytisch aktiven Zusammensetzungen beispielsweise als dünne Funktionsschichten auf keramischen Monolithen aufgebracht werden.

Ausführungsbeispiel

[0092] Im nachfolgenden wird die vorliegende Erfindung durch einige Beispiele weiter erläutert, deren Inhalt jedoch nicht den Umfang der vorliegenden Erfindung beschränkend interpretiert werden dürfen.

Beispiel 1: Herstellung einer Membran-Elektroden-Einheit

[0093] 0,14 g (0,00027 mol) Hexachloroplatinsäure werden in 6 g (0,13 mol) Ethanol gelöst. 0,77 g (0,0034 mol) Aminopropyltriethoxysilan werden ebenfalls in 6 g Ethanol gelöst. Anschließend werden die Mischungen für 24 h gerührt. Nach Ablauf der 24 h wird unter Rühren bei Raumtemperatur sukzessiv die Hexachloroplatinsäure enthaltene Lösung zur Aminosilan-Lösung hinzugeben, wobei auf jeweiliges Lösen des zugegebenen Anteils zu achten ist. Die sukzessive Zugabe gewährleistet die homogene Verteilung der Substanzen und den optimalen Einbau des Metalls.

[0094] Es ist ebenso möglich, zunächst das Aminosilan in Lösung vorzulegen und die ebenfalls in Lösung befindliche Hexachloroplatinsäure zuzugeben.

[0095] Nach Zugabe lässt man die Lösung für 12 bis 24 h unter Rühren bei Raumtemperatur abreagieren.

[0096] Die Lösung vollzieht bereits bei Zugabe einen Farbwechsel von zunächst Orange zu milchig-gelb, trüb und schwach gelb, klar nach kompletter Durchführung.

[0097] Es erfolgt nun die Zumischung der elektrisch leitfähigen Komponente wie beispielsweise Polyanilin, wobei dessen homogener Einbau durch eine vorab durchgeführte Sulfonierungsreaktion verbessert wird.

[0098] Anschließend wird das mit protonenleitenden Funktionen versehene Polysiloxan zugemischt und die so hergestellte Lösung als Flüssigkeitsfilm auf eine protonenleitende Membran beidseitig aufgebracht.

[0099] Die auf diese Weise hergestellte MEA wird einer Temperaturbehandlung in Wasserstoffatmosphäre unterzogen und anschließend für 1 Stunde in 5%iger Schwefelsäure gekocht und danach für eine weitere Stunde in destilliertem Wasser ausgelagert.

Beispiel 2: Herstellung einer katalytisch aktiven Folie

[0100] 0,14 g (0,00027 mol) Hexachloroplatinsäure werden in 3 g (0,065 mol) Ethanol gelöst. Anschließend wird unter Rühren bei Raumtemperatur sukzessiv das primäre Aminosilan (0,77 g, 0,0034 mol), z.B. Aminopropyltriethoxysilan hinzugegeben, wobei auf jeweiliges Lösen des zugegebenen Anteils zu achten ist.

[0101] Zu diesem Ansatz werden unter Rühren bei Raumtemperatur 0,25 g einer phenylhaltigen und vernetzbaren siliciumorganischen Verbindung, z.B. Diphenyldimethoxysilan (0,0010 mol), 0,10 g eines vernetzbaren siliciumorganischen Copolymers wie beispielsweise Diphenyldimetylsiloxan-SiOH-terminiert und 0,10 g, 0,00048 mol eines tetrafunktionellen Vernetzers wie Tetraethoxysilan zugegeben.

[0102] Die Mischung wird für mindestens 12 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf einer Teflonunterlage ausgegossen. Die Probe verbleibt so bei Raumtemperatur um das sukzessive Abdampfen des Lösungsmittels und die Vorvernetzung zur Folie zu gewährleisten. Diese Vorvernetzung kann durch eine moderate Temperaturbehandlung bei niedrigen Temperaturen im Ofen im Bedarfsfall beschleunigt werden.

[0103] Eine Nachvernetzung der Folie erfolgt anschließend unter Inertgas (N_2, Ar) und/oder eine Reduktion in Wasserstoffstrom bis zu 200°C. Im Bedarfsfall kann die Nachvernetzung auch unter oxidativer Atmosphäre vorgenommen werden.

[0104] Wie bereits oben erwähnt kann durch Kombination mit bifunktionellen, trifunktionellen und/oder tetrafunktionellen Silanen, sowie Co-Polymeren die Netzwerkstruktur weitergehend modifiziert werden.

Beispiel 3: Beschichtung von Trägersystemen mit der katalytisch aktiven Zusammensetzung

[0105] 0,14 g (0,00027 mol) Hexachloroplatinsäure werden in 6 g (0,13 mol) Ethanol gelöst. 0,77 g (0,0034 mol) Aminopropyltriethoxysilan werden ebenfalls in 6 g Ethanol gelöst. Anschließend werden die Mischungen für 24 h gerührt. Nach Ablauf der 24 h wird unter Rühren bei Raumtemperatur sukzessiv die Hexachloroplatinsäure enthaltene Lösung zur Aminosilan-Lösung hinzugeben, wobei auf jeweiliges Lösen des zugegebenen Anteils zu achten ist.

[0106] Diese Mischung wird beispielsweise mittels Dip-Coating auf einen keramischen Träger, vorzugsweise aus Al_2O_3 oder SiO_2 aufgetragen. Anschließend werden die auf diese Weise beschichteten Träger für 24 h bei

60% Luftfeuchte ausgelagert.

[0107] Die Reduktion des Materials erfolgt unter Wasserstoffbeströmung in einem Rohrofen bei Temperaturen zwischen 250 bis 650°C.

Beispiel 4: Herstellung von katalytisch aktiven Schüttungen

[0108] 0,14 g (0,00027 mol) Hexachloroplatinsäure werden in 3g (0,013 mol) Ethanol gelöst. Anschließend wird unter Rühren bei Raumtemperatur sukzessiv das primäre Aminosilan (0,77 g, 0,0034 mol), z.B. Aminopropyltriethoxysilan hinzugegeben, wobei auf jeweiliges Lösen des zugegebenen Anteils zu achten ist.

[0109] Diese Mischung wird auf einer Teflonunterlage ausgegossen und bei Raumtemperatur vernetzt. Anschließend wird dieses Material gemörsert und im Wasserstoffstrom einer Temperaturbehandlung von 250 bis 650°C unterzogen.

[0110] Gewünschte Korngrößen können durch Verpressen und Sieben des Materials eingestellt werden. Auch hier kann die Mischung je nach Bedarfsfall mit weiteren Silankomponenten ergänzt werden und das Metall entsprechend substituiert werden.

[0111] Die katalytisch aktive Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung erfüllt als Elektrokatalysator-Material das technische Anforderungsprofil einer Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (PEMFC) und ist darüber hinaus auch geeignet für Anwendungsmöglichkeiten in einer Hochtemperatur-Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, HT-PEMFC) mit Betriebstemperaturen bis mindestens 200°C und darüber hinaus. Weiter zeigt die katalytisch aktive Zusammensetzung hohe Langzeitstabilität. Die Zusammensetzung ist katalytisch aktiv, optional elektrisch leitfähig und protonenleitfähig, um bei Verwendung in einem/als Elektrokatalysator an der Anodenseite der Membran-Elektroden-Einheit den dort eintretenden Wasserstoff in Protonen und Elektronen zu zerlegen und diese Species zu transferieren. Darüber hinaus ist die erfindungsgemäße katalytisch aktive Zusammensetzung in gleichem Maße dazu geeignet, in einem/als Elektrokatalysator auf der Kathodenseite einer Membran-Elektroden-Einheit verwendet zu werden, um dort beispielsweise eintretenden Sauerstoff zu zerlegen und die resultierende Species zu transferieren.

[0112] Die erfindungsgemäße katalytisch aktive Zusammensetzung verbessert die immer noch problematische Übergangsphase zwischen Elektrokatalysator und protonenleitender Membran und sorgt dadurch insbesondere für einen optimierten Protonentransfer vom Elektrokatalysator in die Membran. Die neuartigen E-Kat-Mischungen können beispielsweise als dünne Funktionsschichten z.B. mittels Spin-Coating auf die vernetzten protonenleitenden Polysiloxane gemäß den Ansprüchen 12 bis 22 aufgebracht werden, aber auch auf bereits kommerziell erhältliche Polymer Elektrolyt Membranen wie Nafion oder Polybenzimidazol aufgetragen werden. Ersteres führt auf Grund der chemisch verwandten Stoffsysteme – beide Systeme sind siliciumorganisch abgeleitet und führen zu einer Polysiloxanmatrix – zu einer besonders innigen Durchdringung des Elektrokatalysators mit der protonenleitenden Membran.

[0113] Die katalytisch aktive Zusammensetzung kann in Membranreaktoren zur Synthese organischer Verbindungen z.B. über Hydrierungsreaktionen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen verwendet werden. In diesem Fall kann hauptsächlich auf die Polysiloxane mit Metallionen und/oder Metallatome zurückgegriffen werden.

Patentansprüche

1. Katalytisch aktive Zusammensetzung enthaltend mindestens ein Polysiloxan mit Metallionen und/oder Metallatomen.

2. Katalytisch aktive Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei zumindest ein Teil der Metallionen und/oder Metallatome komplexartig an das Polysiloxan gebunden ist.

3. Katalytisch aktive Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, wobei das mindestens eine Polysiloxan erhalten ist aus mindestens einer siliciumorganischen Verbindung, die mindestens eine heteroatomhaltige funktionelle Gruppe enthält, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Amino-, Amido-, Carboxyl-, Sulfonsäure-, Thio- oder Cyanogruppe, oder einer Mischung davon.

4. Katalytisch aktive Zusammensetzung nach Anspruch 3, wobei die silicumorganische Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Aminopropyltriethoxysilan, Aminobutyltriethoxysilan, Aminophenoxypropyltrimethoxysilan, Aminophenyltrimethoxysilan, Aminopropylmethyldiethoxysilan, Aminoethylaminopropylmethyldimethoxysilan, Trimethoxysilylpropyl-benzimidazol-5-amid, Trimethoxysilylpropyl-imidazol-2-amid, Trimethoxysilylphenylsulfonsäure, und Trimethoxysilylethylphenylsulfonsäure, oder einer Mischung davon.

5. Katalytisch aktive Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die im/am Polysiloxan vorhandenen und/oder komplexartig daran gebundenen Metallionen und/oder Metallatome ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Platin, Palladium, Nickel, Ruthenium, Eisen, Kupfer, Zink, Rhenium, Rhodium, Iridium, Osmium, Selen, Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Cobalt, Zirconium, Molybdän, Cadmium, Gold, Silber, oder einer Mischung davon.

6. Katalytisch aktive Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, enthaltend wenigstens eine Komponente A, die der Zusammensetzung elektrische Leitfähigkeit verleiht.

7. Katalytisch aktive Zusammensetzung nach Anspruch 6, wobei die Komponente A ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus elektrisch leitfähigen Kohlenstoffkomponenten, bevorzugt leitfähigem Russ oder Graphit, Metall oder einem leitfähigen Polymer, bevorzugt Polyanilin, Polythiophen oder Polypyrazol, wobei die leitfähigen Polymere optional sulfoniert, phosphoniert, carboxyliert und/oder mit wenigstens einem der Metalle gemäß Anspruch 5 dotiert sein können, oder einer Mischung davon.

8. Katalytisch aktive Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend mindestens ein flexibilisierendes und/oder netzwerkmodifizierendes Polymer.

9. Katalytisch aktive Zusammensetzung nach Anspruch 8, wobei das mindestens eine flexibilisierende und/oder metzwerkmodifizierende Polymer ein siliciumorganisch abgeleitetes Block-Copolymer, bevorzugt Polydimethylsiloxan, Diphenylsiloxandimethylsiloxan-SiOH-terminiert, Diphenylsiloxan-dimethylsiloxan-vinyl-terminiert, ist, wobei die phenyltragenden Polymere optional sulfoniert sein können.

10. Katalytisch aktive Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, enthaltend wenigstens eine Komponente B, die der Zusammensetzung Protonenleitfähigkeit verleiht.

11. Katalytisch aktive Zusammensetzung nach Anspruch 10, wobei die Komponente B ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus wenigstens einem protonenleitfähigen vernetzten Polysiloxan, einem perfluorierten Kohlenwasserstoff-Gerüst mit sulfonierten Alkyletherseitengruppen, Polybenzimidazol, oder einer Mischung davon.

12. Katalytisch aktive Zusammensetzung nach Anspruch 11, wobei das protonenleitfähige, vernetzte Polysiloxan ein vernetztes Polysiloxan mit einem Polysiloxan-Grundgerüst und mit heteroatomhaltigen funktionellen Gruppen in der Seitenkette ist, umfassend
– acide Gruppen, bevorzugt Sulfonsäure-, Phosphonsäure 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.

13. Katalytisch aktive Zusammensetzung nach Anspruch 12 wobei das protonenleitfähige, vernetzte Polysiloxan umfasst im Ring stickstoffhaltige aromatische Heterocyclen, die jeweils über einen eine Amidfunktion umfassenden organischen Spacer an jeweilige Si-Atome des Polysiloxan-Grundgerüsts gebunden sind.

14. Katalytisch aktive Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 12 oder 13, wobei bei dem protonenleitfähigen vernetzten Polysiloxan einzelne oder sämtliche im Ring stickstoffhaltigen aromatischen Heterocyclen ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus gegebenenfalls substituiertem Benzimidazol und gegebenenfalls substituiertem Imidazol.

15. Katalytisch aktive Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 12 bis 14, wobei bei dem protonenleitfähigen vernetzten Polysiloxan einzelne oder sämtliche im Ring stickstoffhaltigen aromatischen Heterocyclen jeweils über einen eine Amidfunktion umfassenden organischen Spacer mit 5–10 Kettenatomen, bevorzugt 5–8 an jeweilige Si-Atome des Polysiloxan-Grundgerüsts gebunden sind und die jeweilige Amidfunktion direkt

kovalent an den zugehörigen Heterocyclus gebunden ist.

16. Katalytisch aktive Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 12 bis 15, wobei bei dem protonenleitfähigen vernetzten Polysiloxan 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.

17. Katalytisch aktive Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 12 bis 16, wobei bei dem protonenleitfähigen, vernetzten Polysiloxan einzelne oder sämtliche Sulfonsäure-, Phosphonsäure- 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 Kettenatomen an jeweilige Si-Atome des Polysiloxan-Grundgerüsts gebunden ist.

18. Katalytisch aktive Zusammensetzung nach Anspruch 17, wobei bei dem protonenleitfähigen, vernetzten Polysiloxan die Kette zwischen dem aromatischen Ring und dem jeweiligen Si-Atom 5 oder 6 Kettenatome und zumindest einmalig die Kettenatomabfolge C-N-C umfasst, bevorzugt in Form der Gruppierung C(O)-NH-C.

19. Katalytisch aktive Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 12 bis 18, wobei bei dem protonenleitfähigen, vernetzten Polysiloxan 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.

20. Katalytisch aktive Zusammensetzung nach Anspruch 19, wobei bei dem protonenleitfähigen, vernetzten Polysiloxan das vernetzte Polysiloxan Atomgruppierungen des Typs -O-Si(Phenyl)$_2$-O- und/oder -O-Si(CH_3)$_2$-Oumfasst.

21. Katalytisch aktive Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 12 bis 20, wobei bei dem protonenleitfähigen, vernetzten Polysiloxan das Mengenverhältnis von (i) den im Ring stickstoffhaltigen aromatischen Heterocyclen zu (ii) den Sulfonsäure-, Phosphonsäure- und/oder Carboxyl-Gruppen im Bereich von 3:1 bis 1:2 liegt, bevorzugt im Bereich von 3:1 bis 1:1.

22. Katalytisch aktive Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 12 bis 21, wobei bei dem protonenleitfähigen, vernetzten Polysiloxan in das vernetzte Polysiloxan Imidazol eingelagert ist.

23. Katalytisch aktive Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das mindestens eine Polysiloxan ein protonenleitfähiges, vernetztes Polysiloxan gemäß einem der Ansprüche 12 bis 22 ist.

24. Membran-Elektroden-Einheit enthaltend mindestens eine Schicht mit/aus einem protonenleitfähigen Material und mindestens eine Schicht mit/aus einer katalytisch aktiven Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 23.

25. Membran-Elektroden-Einheit nach Anspruch 24 mit einer Schicht mit/aus einem protonenleitfähigen Material, dazu benachbart mindestens einer Schicht mit/aus einer katalytisch aktiven Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder mindestens einer Schicht mit/aus einer nicht elektrisch leitfähigen katalytischen Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 8 bis 23, und dazu benachbart mindestens einer Schicht mit/aus einer katalytisch aktiven Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 10 bis 23.

26. Membran-Elektroden-Einheit nach Anspruch 24 mit einer Schicht mit/aus einem protonenleitfähigen Material und dazu benachbart mindestens einer Schicht mit/aus einer katalytisch aktiven Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 10 bis 23.

27. Membran-Elektroden-Einheit nach einem der Ansprüche 24 bis 26, wobei das protonenleitfähige Material ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus wenigstens einem protonenleitfähigen, vernetzten Polysiloxan wie es in den Ansprüchen 12 bis 22 definiert ist, einem perfluorierten Kohlenwasserstoff-Gerüst mit sulfonierten Alkyletherseitengruppen, Polybenzimidazol, oder einer Mischung davon.

28. Membran-Elektroden-Einheit nach einem der Ansprüche 24 bis 27, wobei im Bereich einander zugewandter Oberflächen der Schichten) mit/aus der katalytisch aktiven Zusammensetzung und der Schicht mit/aus dem protonenleitfähigen Material eine Durchdringung der katalytisch aktiven Zusammensetzung und/oder der katalytisch aktiven Zusammensetzung und des protonenleitfähigen Materials gegeben ist.

29. Membran-Elektroden-Einheit nach einem der Ansprüche 24 bis 28, wobei im Bereich einander zugewandter Oberflächen der Schichten) mit/aus der katalytisch aktiven Zusammensetzung und der Schicht mit/aus dem protonenleitfähigen Material eine kovalente Verknüpfung von Siloxankomponenten der katalytisch aktiven Zusammensetzung und/oder von Siloxankomponenten der katalytisch aktiven Zusammensetzung mit Siloxankomponenten des protonenleitfähigen Materials gegeben ist.

30. Katalysator zur Durchführung von Reaktionen organischer und/oder anorganischer Verbindungen enthaltend eine katalytisch aktive Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 23 oder bestehend daraus.

31. Katalysator nach Anspruch 30, enthaltend eine katalytisch aktive Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 23, wobei die Zusammensetzung als dünne Schicht, bevorzugt als Nanoschicht, auf einem Trägermaterial ausgebildet ist, wobei optional zwischen dem Trägermaterial und der Schicht eine oder mehrere Schichten aus anderen Materialien, bevorzugt eine oder mehrere Sol-Gel-Schichten, vorhanden sein können.

32. Katalysator nach Anspruch 31, wobei das Trägermaterial ein polymerer Werkstoff, ein anorganischer Werkstoff, bevorzugt (poröse) Keramikmaterialien, in Form von Flachmodulen, Rohrmodulen, Bulkmaterial und/oder Schaummaterial ist.

33. Katalysator nach einem der Ansprüche 30 bis 32 in Form einer konventionellen Katalysatorschüttung, selbsttragenden Folie, Stützstrukturen tragenden Membranfolie, mit einem flächigen, teilchenförmigen und/oder röhrenförmigen Trägermaterial.

34. Katalysator erhältlich durch Erwärmen einer katalytisch aktiven Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 23 oder eines Katalysators nach einem der Ansprüche 30 bis 33 auf eine Temperatur zwischen etwa 100°C und 650°C.

35. Katalysator nach Anspruch 34, wobei die Erwärmung unter einer Atmosphäre aus einem Schutzgas oder Wasserstoffgas erfolgt.

36. Katalysator nach Anspruch 34 oder 35, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator Metallatome, Metallionen und/oder Metallcluster mit einem Durchmesser von ≤ 3 nm in hochdisperser Form enthält.

37. Verfahren zur Herstellung einer katalytisch aktiven Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 23, die Schritte enthaltend:
a) Lösen mindestens einer siliciumorganischen Verbindung in einem organischen Lösungsmittel;
b) Lösen mindestens einer Metallverbindung, bevorzugt einer halogenierten Metallverbindung, in einem organischen Lösungsmittel, das mit dem in Schritt a) verwendeten organischen Lösungsmittel mischbar ist;
c) Mischen der in Schritt a) erhaltenen Lösung mit der in Schritt b) erhaltenen Lösung;
d) Reagieren lassen der mindestens einen siliciumorganischen Verbindung und der mindestens einen Metallverbindung;
e) Entfernen des/der Lösungsmittel nach Beendigung der Reaktion;

38. Verfahren nach Anspruch 37, wobei nach Schritt d) der Lösung eine Komponente A und/oder eine Komponente B und/oder ein flexibilisierendes und/oder netzwerkmodifizierendes Polymer zugegeben wird/werden.

39. Verfahren nach einem der Ansprüche 37 oder 38, wobei bei Schritt e) die Lösung als dünner Flüssigkeitsfilm ausgebracht wird und man das/die Lösungsmittel bei Raumtemperatur abdampfen lässt.

40. Verfahren nach einem der Ansprüche 37 bis 39, wobei das/die organische(n) Lösungsmittel ausgewählt ist/sind aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen Alkoholen, aromatischen Alkoholen, wobei diese ein- oder mehrwertig sein können, sowie Chloroform, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Acetonitril oder Toluol, sowie Mischungen davon.

41. Verfahren nach einem der Ansprüche 37 bis 40, wobei nach Abdampfung des/der Lösungsmittels) die

Zusammensetzung einer reaktiven Nachvernetzung/Polymerpyrolyse oder einer Temperaturbehandlung unter Schutzgas oder Wasserstoffgas unterzogen wird.

42. Verfahren zur Herstellung einer Membran-Elektroden-Einheit, die Schritte enthaltend:
Aufbringen von mindestens einer Schicht mit/aus einer katalytisch aktiven Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 23 auf mindestens eine Schicht mit/aus einem protonenleitfähigen Material.

43. Verfahren nach Anspruch 42, wobei das Aufbringen der mindestens einen Schicht mit/aus der katalytisch aktiven Zusammensetzung auf der mindestens einen Schicht mit/aus einem protonenleitfähigen Material mittels Spin-Coating, Pressen, Heißpressen oder reaktiven Beschichtens erfolgt.

44. Verwendung der katalytisch aktiven Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 23 sowie der Membran-Elektroden-Einheit nach einem der Ansprüche 24 bis 29 in einer Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle oder einer Hochtemperatur-Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle.

45. Verwendung nach Anspruch 44, wobei die jeweilige Brennstoffzelle Betriebstemperaturen zwischen etwa –20°C und etwa 250°C aufweist.

46. Verwendung der katalytisch aktiven Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 23 sowie des Katalysators nach einem der Ansprüche 30 bis 36 zur Synthese organischer Verbindungen und zur katalytischen Reinigung von Abgasen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen