

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation⁶ : H01M 8/10, C25B 9/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/13073 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. Mai 1996 (02.05.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/03907 (22) Internationales Anmeldedatum: 4. Oktober 1995 (04.10.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 37 492.5 20. Oktober 1994 (20.10.94) DE P 44 47 126.2 29. December 1994 (29.12.94) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MERTESDORF, Petra [DE/DE]; Bahnstrasse 66, D-55128 Mainz (DE). SCHNELLER, Arnold [DE/DE]; Aubachstrasse 9a, D-55126 Mainz (DE). WAGENER, Reinhard [DE/DE]; Kapellenstrasse 30, D-65439 Flörsheim (DE). WITTELER, Helmut [DE/DE]; Johannesallee 12, D-65929 Frankfurt (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: METALLIZED CATION EXCHANGER MEMBRANE		
(54) Bezeichnung: METALLISIERTE KATIONENAUSTAUSCHER-MEMBRAN		
(57) Abstract		
<p>The present invention concerns a membrane-electrode composite comprising a membrane containing a polymer cation exchanger with carboxylic, phosphonic or sulphonic acid groups, the polymer cation exchanger being soluble in a solvent; metals in finely divided form, which catalyse the production of water from H₂ and O₂, are deposited on at least one side of the membrane. The metal-coated part of the membrane is porous but has no closed pores, and the metal can also be present in the pores.</p>		
(57) Zusammenfassung		
<p>Die vorliegende Erfindung betrifft einen Membran-Elektroden-Verbund umfassend eine Membran, die einen polymeren Kationenaustauscher mit Carbonsäure-, Phosphonsäure- oder Sulfonsäuregruppen enthält, der in einem Lösungsmittel löslich ist, und auf der mindestens auf einer Seite in fein verteilter Form Metalle aufgebracht sind, die die Bildung von Wasser aus H₂ und O₂ katalysieren. Der mit Metall bedeckte Teil der Membran ist porös, enthält jedoch keine geschlossenen Poren, und das Metall kann auch in den Poren vorliegen.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Beschreibung

Metallisierte Kationenaustauscher-Membran

Die Erfindung betrifft Kationenaustauscher-Membrane, auf deren Oberflächen feinverteilte katalytisch wirksame Metalle aufgebracht sind, Verfahren zu ihrer Herstellung aus organischen, polymeren Kationenaustauscher-Materialien und ihre Verwendung.

Protonenaustauscher-Membranen mit einer oberflächlichen, dünnen Metallbeschichtung lassen sich in Brennstoffzellen verwenden. Dabei dient das Metall, z.B. Platin, als Katalysator für die in der Brennstoffzelle ablaufenden Reaktionen (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A 12, p. 79). Protonenaustauscher-Membranen mit einer oberflächlichen dünnen Metallbeschichtung lassen sich auch in Elektrolysezellen, z.B. für die Elektrolyse von Wasser einsetzen. Neben reinen Metallen werden auch Mischungen oder Legierungen von Metallen und Verbunde von kalytisch aktiven Metallen mit Kohlenstoff oder anderen elektrisch leitfähigen Materialien eingesetzt.

Aus GB 1 137 127 ist ein Verfahren zur Herstellung von Elektroden für Brennstoffzellen bekannt, bei dem man ein durchgängig poröses, nicht-metallisches Substrat, zum Beispiel aus Kunststoff, mit einem Reduktionsmittel belädt und anschließend mit einer Lösung eines leicht reduzierbaren Metalles, zum Beispiel Palladiumchlorid, Goldcyan oder Chloro-Platinsäure, behandelt, um die Oberfläche des Substrats zu metallisieren. Anschließend wird die erzeugte Metallschicht elektrisch verstärkt. Die genannten porösen Substrate sind in Brennstoffzellen aber nur zusammen mit einem flüssigen Elektrolyt verwendbar. Eine Verwendung in Festelektrolytbrennstoffzellen ist nicht möglich.

Aus der japanischen Offenlegungsschrift 58-176 222 ist ein Verfahren zur

Metallisierung einer Kationenaustauscher-Membran bekannt, bei dem man eine Folie aus einem perfluorierten, aliphatischen Polymer mit Sulfonsäuregruppen mit einem Reduktionsmittel, zum Beispiel Natriumborant, imprägniert und danach mit der Lösung eines Metallsalzes behandelt, das negative Metallkomplexionen bildet, z.B. H_2PtCl_6 . Das Metallsalz wird dabei zum Metall reduziert und die Membranoberfläche metallisiert. Als Verwendungsmöglichkeiten für die Membrane werden Elektrolyse-Verfahren, z.B. Chloralkali-Elektrolyse angegeben.

Wie die Anmelderin gefunden hat, läßt es sich dabei nicht vermeiden, daß während des Reduktionsvorganges immer Reduktionsmittel von der Membran weg in die Lösung des zu reduzierenden Metallsalzes diffundiert. Auch in der Lösung bildet sich dann Metall, das sich jedoch nicht auf der Membran abscheidet. Dieser Metallverlust verringert die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

In anderen Verfahren diffundiert ein Reduktionsmittel aus einer ersten Kammer durch eine Ionenaustauscher-Folie, deren andere Seite mit einer Lösung von Hexachlorplatinssäure in einer zweiten Kammer kontaktiert ist, so daß sich oberflächlich Platin abscheidet (R. Liu, W.H. Her, P.S. Fedkiw, J. Electrochem Soc. 139, 15-23 (1992)). Abgesehen von dem hohen Aufwand dieses Verfahrens ist als weiterer Nachteil festzustellen, daß sich unter der Wirkung des durch die Membran diffundierenden Reduktionsmittels auch in tiefer gelegenen Schichten der Membran das eigentlich nur in der Nähe der Membranoberfläche benötigte Metall bildet. Dieser Teil des durch Reduktion erzeugten Metalls kommt in einer Brennstoffzelle nicht mit den Brenngasen in Kontakt und kann daher keine katalytische Wirksamkeit entfalten. Auch dieses Verfahren stellt also den Katalysator nicht allein dort zur Verfügung, wo er die Funktion einer Brennstoffzelle günstig beeinflusst. Die Bedeutung der Lokalisierung des Platins an der Membranoberfläche ist bereits von E.A. Ticianelli, C.R. Derouin und S. Srinivasan (J. Electroanal. Chem. 251, 275-295 (1988)) gezeigt worden.

In den obengenannten Veröffentlichungen besteht das Material der Kationenaustauscher-Membranen aus Polymeren mit perfluorierten Kohlenstoff-Hauptketten, die lateral mit ionischen Gruppen, zumeist Sulfonsäuregruppen verknüpft sind. Die Beständigkeit dieser Polymeren (z.B. gegen Chlor und Alkalien) ist hoch, aber für den Einsatz in Brennstoffzellen nicht in vollem Umfang erforderlich. Nachteilig sind auch ihr hoher Preis und die Schwierigkeit, die kommerziell erhältlichen Membranen zu verarbeiten.

Aus der EP-A 0 574 791 ist ein Verfahren bekannt, bei dem man die Lösung eines sulfonierten Polyetherketons in Dimethylformamid zu einer Folie verarbeitet und in die Oberfläche der Folie Platin-Partikel einpreßt. Die Zellspannung der erhaltenen metallisierten Membran in einer Wasserstoff/Sauerstoff-Brennstoffzelle betrug 700 mV und die Stromdichte 175 mA/cm².

Aus der DE-A 4 241 150 ist ein Elektrodenmembran-Verbund bekannt, in dem als Membranmaterial ein lösliches Kationenaustauscher-Polymer zur Anwendung kommt. Das Elektrodenmaterial dieses Verbundes ist porös. Es wird durch Treibmittel porös gemacht. Bei diesem Verfahren ist es unvermeidbar, daß ein Teil des Katalysatormaterials irreversibel mit Kationenaustauscher-Polymer bedeckt bleibt und deshalb nicht seine volle katalytische Wirksamkeit entfalten kann. Außerdem führt die Verwendung von Treibmitteln auch zur Bildung von geschlossenen Poren, die keinen Beitrag zur spezifischen Oberfläche der Elektrode leisten.

Wie die Optimierung von Elektrodenstrukturen für Hochtemperatur-Brennstoffzellen mit oxidischen Elektroyten ergab, ist eine möglichst große Anzahl von Dreiphasengrenzen für die Erhöhung des Wirkungsgrades einer Brennstoffzelle wichtig, weil vornehmlich in der Nähe der Dreiphasengrenzen die gewünschten elektrochemischen Reaktionen ablaufen. Dreiphasengrenzen sind die Stellen im Elektrolyt-Elektroden-Verbund, an denen Elektrolyt, Katalysator und Brenngas zusammentreffen (F. P. F. van Berkel, F. H. van Heuveln, J. P. P.

Huijsmans, Solid State Ionics 72, 240 - 247 (1994)). Die Dreiphasengrenze für eine Brennstoffzelle zu erhöhen, bedeutet gleichzeitig die spezifische Grenzflächen Katalysator/Brenngas und Katalysator/Elektrolyt zu erhöhen.

Es bestand daher die Aufgabe eine Membran-Elektroden-Einheit herzustellen, die möglichst große spezifische Grenzflächen Katalysator/Brenngas und Katalysator/Elektrolyt besitzt. Ferner bestand die Aufgabe, ein einfaches Verfahren zur Herstellung derartiger Membran-Elektroden-Einheiten anzugeben.

Die vorliegende Erfindung löst diese Aufgabe durch einen Membran-Elektroden-Verbund gemäß Anspruch 1, dessen nähere Ausgestaltungen in den Ansprüchen 2 bis 15 dargestellt sind.

Katalytisch wirksame Metalle im Rahmen der Erfindung sind die Metalle, die die Bildung von Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff katalysieren oder die die Oxidation von Methanol und anderen Kohlenstoffverbindungen katalysieren. Insbesondere handelt es sich um Platin und um Metalle der Platingruppe (Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium) sowie um Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Silber und Gold. Katalytisch wirksame Metalle im Rahmen der Erfindung sind ferner Mischungen oder Legierungen dieser Metalle, insbesondere Platin/Ruthenium und Platin/Ruthenium/Zinn.

Es wurde nun ein Membran-Elektroden-Verbund gefunden, der eine Membran umfaßt, die einen polymeren, in einem Lösungsmittel löslichen Kationenaustauscher mit Carbonsäure-, Phosphonsäure- oder Sulfonsäuregruppen (im folgenden Kationenaustauscher-Polymer genannt) enthält und auf der mindestens auf einer Seite in fein verteilter Form katalytisch aktive Metalle aufgebracht sind. Diese Membran ist durch eine offenporige Deckschicht gekennzeichnet, die mit Metall bedeckt ist.

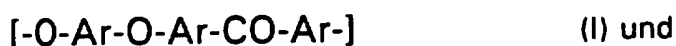
Nach einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung ist das Kationenaustauscher-Polymer in einem aprotisch-polaren Lösungsmittel löslich

und enthält Einheiten der allgemeinen Formeln:

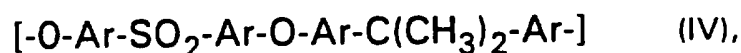


die mindestens teilweise durch Sulfonsäuregruppen substituiert sind, wobei Ar^1 und Ar^2 gleiche oder verschiedene 2-wertige Arylenreste, X Sauerstoff oder Schwefel und Y den Carbonyl-, Sulfoxid- oder Sulfonylrest bedeuten. Ein Polymer kann auch mehrere unterschiedliche Einheiten der Formel $[\text{Ar}^1\text{X}]$ und mehrere unterschiedliche Einheiten der Formel $[\text{Ar}^2\text{Y}]$ aufweisen.

Die Arylenreste Ar^1 und Ar^2 stellen zweiwertige aromatische Einheiten dar, beispielsweise den Phenylen-, Biphenylen-, Naphthylen- oder Anthrylenrest. Vorzugsweise steht Ar^1 und Ar^2 für den Phenylen-Rest, insbesondere den 1,4-Phenylen-Rest. Bevorzugte Polymere sind aromatische Polyetherketone, beispielsweise der Formeln



Ethersulfone, beispielsweise der Formeln

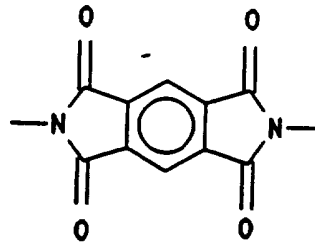


wobei Ar für Phenylen steht.

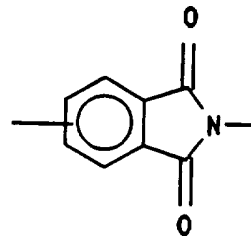
Zusätzlich zu den Einheiten der Formel $[\text{Ar}^1\text{X}]$ und $[\text{Ar}^2\text{Y}]$ kann das Polymer auch zweiwertige Reste der Formeln $\text{Ar}^3-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $\text{Ar}^3-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, $\text{Ar}^3-\text{C}(\text{Phenyl})_2-$ oder den Rest $\text{Ar}^3-\text{CyClohexylen}$ oder den Rest $\text{Ar}^3-\text{Fluoren}$ enthalten, wobei Ar^3 eine zweiwertige aromatische Einheit bedeutet.

Anstelle der erfindungsgemäß eingesetzten sulfonierten Polymere, die die Gruppen $[\text{Ar}^1\text{X}]$ und $[\text{Ar}^2\text{Y}]$ enthalten, kann man auch sulfonierte Polyarylthioether, insbesondere Polyphenylensulfid, oder sulfoniertes Polybenzimidazol einsetzen.

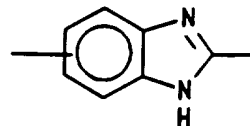
Ferner kann das Polymer des Kationenaustauschermaterials auch zweiwertige N,N'-Pyromeilitsäure-Reste der Formel



Phthalsäureimid-Reste der Formel



und/oder Benzimidazol-Reste der Formel



enthalten.

Die Herstellung der Polymere, der sulfonierten Polymere und die Herstellung von Membranen aus diesen Polymeren ist aus der Literatur bekannt (EP-A 0 008 895; EP-A 0 575 807; DE-A 4 242 692; R. Nolte, K. Ledjeff, M. Bauer, R. Mühlhaupt, J. Membrane Sci. 83, 211-220 (1993); B.C. Johnson et al., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 22, 721-737; A. Noshay, L.M., Robeson, J. Appl. Polym. Sci. 20, 1885-1903 (1976), Comprehensive Polymer Science 5, 6 (1989), M.B. Gieselmann, J.R. Reynolds, Macromolecules 26, 5633-5642 (1993); Houben-Weyl 9 (1955).

Ferner können Mischungen dieser sulfonierten Polymere untereinander sowie Mischungen der sulfonierten Polymeren mit anderen Polymeren verwendet werden, die vorzugsweise ebenfalls in aprotisch-polaren Lösungsmitteln löslich sind.

Weitere polymere Kationenaustauscher-Materialien mit Carbonsäure-, Phosphonsäure- oder Sulfonsäuregruppen, die sich zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Kationenaustauschermembran eignen, sind in der DE-PS 4 241 1 50 erwähnt, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

Zur Herstellung einer erfindungsgemäßen platinieren Kationenaustauscher-Membran behandelt man eine Membran aus einem der obengenannten organischen Kationenaustauscherpolymere, das in einem aprotisch-polaren Lösungsmittel löslich ist, beidseitig mit der Lösung eines Reduktionsmittels für H_2PtCl_6 , befreit die Oberfläche durch Spülen von anhaftenden Reduktionsmittel und verbringt dann die Membran in eine Lösung von H_2PtCl_6 , so daß sich an der Oberfläche der Membran Platin abscheidet.

Vorzugsweise soll die auf der Oberfläche der Membran aufgebrachte Menge an Platinmetall 0,001 bis 2 mg pro cm^2 der Membran betragen. Die mit der porösen Oberfläche zu versehen Membran kann durch Vergießen einer Lösung des Kationenaustauschermaterials in einem Lösungsmittel auf einer ebenen Unterlage und anschließendes Trocknen erhalten werden.

Die Ionenaustauscherkapazität der zu metallisierenden Membran beträgt vorzugsweise 0,2 bis 3 mmol H^+ /g.

Die eingesetzte Membran wird vor der Beschichtung mit katalytisch aktivem Metall in einem Phaseninversions-Verfahren mit einer porösen Oberfläche versehen. Beispiele für Phaseninversions-Verfahren sind in der EP-A 0 501 425, der EP-A 0 604 882 und der EP-A 0 604 883 beschrieben. Das Phaseninversions-Verfahren wird in einer besonderen, erfindungsgemäßen

Ausgestaltung durchgeführt, die dazu führt, daß die Membran nicht durchgängig, sondern nur oberflächlich porös ist. Dazu kann man die Membran zunächst mit einem Lösemittel anlösen und dann mit einer Flüssigkeit behandeln, die mit dem Lösemittel mischbar ist, jedoch ein Nicht-Lösemittel für das Membranmaterial darstellt. Hinsichtlich der Auswahl des Lösemittels und des Nicht-Lösemittels wird ausdrücklich auf die EP-A 0 604 882 Bezug genommen. Vorzugsweise ist das Lösungsmittel für das Membranmaterial ein aprotisch-polares Lösungsmittel, beispielsweise Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon. Nichtlösungsmittel sind vorzugsweise Wasser oder aliphatische Alkohole, Mischungen von Wasser mit aliphatischen Alkoholen oder Mischungen der vorstehend genannten Nichtlösungsmittel mit aprotisch-polaren Lösungsmitteln.

Da man bei dem Phaseninversionsverfahren ohne Treibmittel arbeitet, bilden sich keine geschlossenen Poren.

Die poröse oberflächliche Schicht ist 1 bis 100 μm , insbesondere 30 bis 50 μm dick und weist überwiegend Poren mit einem Durchmesser von 0,1 μm bis 10 μm auf. Die Gesamtdicke der Membran beträgt vorzugsweise 70 bis 700 μm .

Um die Beschichtung mit Platin herbeizuführen, kann man auch die Reihenfolge des Einwirkens von Reduktionsmittel und Hexachloroplatinat-Lösung umkehren, d.h. man kann zunächst die Folie mit poröser Oberfläche mit einer Lösung von H_2PtCl_6 behandeln, dann die Oberfläche der Folie durch Spülen von oberflächlich anhaftender Hexachloroplatinsäure befreien und dann auf die Folie ein Reduktionsmittel für H_2PtCl_6 einwirken lassen, so daß sich an der Oberfläche beidseitig metallisches Platin abscheidet.

Man kann auch solche Folien metallisieren, bei denen das Material des Kationenaustauschers nicht in der H-Form vorliegt, sondern die Sulfonsäuregruppen als Kalium-, Rubidium-, Cäsium- oder Ammoniumsalz vorliegen. Auch Folien aus diesem Material lassen sich mit poröser Oberfläche

gewinnen. Jedoch lassen sich hier auch glatte Membranen gut einsetzen. Sie ergeben nach der Metallisierung ebenfalls wertvolle Membran-Elektroden-Verbunde. Für die Metallisierung macht man vorteilhafterweise von der Schwerlöslichkeit der entsprechenden Salze der Hexachloroplatinsäure Gebrauch.

Durch Behandlung mit einer H_2PtCl_6 -Lösung (Lösungsmittel sind z.B. Wasser, Alkohole, Ether mit einer Konzentration von 0,05 % bis 5 %, insbesondere 0,5 % bis 1 %) scheidet sich auf der Oberfläche einer solchen Membran zunächst ein festhaftendes schwerlösliches Salz der H_2PtCl_6 ab, das nach Einwirken eines Reduktionsmittels in festhaftendes Platin übergeht.

Als Reduktionsmittel für H_2PtCl_6 und seine Salze dienen insbesondere Natriumformiat, Natriumborant, Zinn(II)chlorid und Hydrazinhydrochlorid. Ferner können Ameisensäure, Formaldehyd, Lithiumborant, Lithiumaluminiumhydrid, Hydrazin, Phosphinsäure (H_3PO_2) und ihre Alkalimetallsalze sowie Phosphonsäure (H_3PO_3) und ihre Alkalimetallsalze eingesetzt werden. Anstatt die Membran nach Behandlung mit H_2PtCl_6 in die Lösung eines Reduktionsmittels einzutauchen, können H_2PtCl_6 und seine Salze auch im Wasserstoffstrom bei Temperaturen zwischen 120°C und 200°C zum Metall reduziert werden. Das Reduktionsmittel liegt vorzugsweise in Konzentrationen zwischen 1 % und 30 % in Lösungsmitteln wie Wasser, niederen Alkoholen oder Ethern vor; insbesondere werden Natriumformiat (10 % in Wasser), Natriumborant (5 % in Methanol), Zinn(II)chlorid (5 % in Ethanol) und Hydrazinhydrochlorid (10 % in Wasser) eingesetzt. Es können auch Mischungen von Reduktionsmitteln verwendet werden. Beispielsweise kann man durch Zugabe von metallischem Zinn zu SnCl_2 , das gemäß der Gleichung

$$2 \text{Sn}^{2+} + \text{Pt}^{4+} \rightarrow 2\text{Sn}^{4+} + \text{Pt}^0$$

verbrauchte Zinn(II) nach

$$\text{Sn}^{4+} + \text{Sn}^0 \rightarrow 2 \text{Sn}^{2+}$$

regenerieren.

Nach Durchführung der Metallisierung/Platinierung kann man in an sich

bekannter Weise die Metallsulfonate in die freien Sulfonsäuregruppen zurückverwandeln. In bestimmten Fällen kann diese Umwandlung auch erst während der technischen Anwendung erfolgen.

Um eine Membran aus einem organischen Kationenaustauscher-Polymer zu erhalten, bei dem die Sulfonatgruppen in der Salzform vorliegen, gibt es mehrere Verfahren. Am einfachsten behandelt man eine ggfs. mit poröser Oberfläche versehene Membran aus einem organischen Kationenaustauscher-Polymer mit freien Sulfonsäuregruppen mit der wäßrigen Lösung eines Kalium-, Rubidium-, Cäsium- oder Ammoniumsalzes, beispielsweise der Lösung eines Chlorids, Bromids, Orthophosphats und Acetats, oder des entsprechenden Hydroxyds und überführt dabei das Austauschermaterial in die Kalium-, Rubidium-, Cäsium- bzw. Ammonium-Form.

Gemäß einer anderen Variante geht man so vor, daß man ein Kationenaustauscher-Polymer mit Sulfonsäuregruppen in einem aprotisch polaren Lösungsmittel auflöst und die erhaltene Lösung in eine wäßrige Lösung eines Kalium-, Rubidium-, Cäsium- oder Ammoniumsalzes tropft, man den sich bildenden Niederschlag des Kationenaustauschermaterials in der Salzform isoliert und in einem aprotisch polaren Lösungsmittel auflöst, man einen Film der erhaltenen Lösung auf einer ebenen Unterlage gießt und diesen Film zu einer Folie trocknen läßt. Nach einer anderen Variante fügt man beim Gießen einer Membran aus Kationenaustauschermaterial mit Sulfonsäuregruppen der Gießmasse bereits entsprechende Salze, z.B. Ammoniumacetat, hinzu.

Schließlich kann man eine Membran aus Kationenaustauscher-Polymer mit Sulfonsäuregruppen durch ein Lösungsmittel anlösen und dann die Folie mit einer Flüssigkeit behandeln, die mit dem Lösungsmittel mischbar ist, die jedoch ein Nicht-Lösungsmittel für das Membranmaterial darstellt, um eine poröse Oberfläche zu erzielen und gleichzeitig das Lösungsmittel zu entfernen. Dann wird der erhaltene Film mit der wäßrigen Lösung eines Kalium-, Rubidium-, Cäsium- oder Ammoniumsalzes behandelt. Zur Vereinfachung kann man diese

Salze aber bereits in dem hier genannten Lösemittel oder Nicht-Lösemittel für das Kationenaustauscher-Polymer lösen, d.h. die Beladung der Membran mit Kationen gleichzeitig mit der Schaffung einer porösen Oberfläche vornehmen.

Experimente haben gezeigt, daß durch das Anlösen und Wiederausfällen des Kationenaustauscher-Polymers ("Phaseninversions-Verfahren") eine poröse Oberflächenstruktur geschaffen wird, bei der die Metalle nach der Beschichtung besonders gut haften.

Das Verfahren zur Herstellung einer porösen Oberfläche der Membran ist auch dann sinnvoll, wenn man nicht vorhat, die Sulfonsäure-Gruppen in die Salzform zu überführen. Beispielsweise kann man auf eine Membran aus dem organischen Kationenaustauschermaterial mit Carbonsäuregruppen, Phosphonsäuregruppen oder Sulfonsäuregruppen ein aprotisch-polares Lösungsmittel, gegebenenfalls in Mischung mit etwas Wasser (um die Lösewirkung zu begrenzen), einwirken lassen, so daß die Oberfläche angelöst wird und anschließend mit einem damit mischbaren Nicht-Lösungsmittel für das Membranmaterial (Beispiel: Wasser, Ethanol, Ethylenglykol) spülen oder besprühen, und so eine zerklüftete und poröse Oberfläche der Folie erhalten und auf dieser dann in der beschriebenen Weise Metalle, insbesondere Platin, abscheiden. Man kann vor der Metallisierung die Membran trocknen, z.B. an Luft oder durch Verdrängen des polaren Nicht-Lösemittels schrittweisen Eintauchens in verschiedene Lösungsmittel mit abnehmender Polarität. Die Abscheidung des Metalls erfolgt auf einer festen Unterlage. Sie ist nur an Stellen möglich, die von außen zugänglich sind. Daher kommt es weder zu einer teilweisen noch vollständigen Umhüllung der Metallatome durch Polymer.

Die zu metallisierende Membran muß nicht homogen aufgebaut sein. Beispielsweise kann man eine (nicht-metallisierte) Membran, bestehend aus einem ersten sulfonierten Polymer mit einer Lösung eines zweiten sulfonierten Polymers beschichten, das Einheiten der Formel $[Ar^3X]$ und $[Ar^4Y]$ enthält, wobei Ar^3 und Ar^4 gleiche oder verschiedene zweiwertige Arylenreste, die

mindestens teilweise Sulfonsäuregruppen aufweisen, X Sauerstoff oder Schwefel und Y die Carbonyl-, Sulfoxid- oder Sulfonylgruppe bedeutet, und anschließend die Folienoberfläche mit einer Flüssigkeit behandeln, in der das zweite sulfonierte Polymer unlöslich ist, die aber mischbar mit dem Lösungsmittel dieses Polymers ist, so daß eine Membran aus einem ersten sulfonierten Polymer entsteht, die mit einer Beschichtung aus einem zweiten sulfonierten Polymer überzogen ist, deren Oberfläche zerklüftet ist.

Anschließend wird die Folie metallisiert.

Jedoch kann auch das Kationenaustauschermaterial der Membran (= erstes sulfoniertes Polymer) und das zweite sulfonierte Polymer identisch sein. Die Lösung des zweiten sulfonierten Polymers in dem Lösungsmittel kann auch ein nicht-sulfoniertes Polymer enthalten. Dieses Polymer muß nicht löslich sein. Beispielsweise kann durch Zumischen von PTFE der hydrophobe Charakter der porösen Deckschicht gezielt erhöht werden.

Vorzugsweise ist das Lösungsmittel für das Folienmaterial ein aprotisch-polares Lösungsmittel (z.B. Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon). Das Nichtlösungsmittel ist vorzugsweise Wasser, gegebenenfalls im Gemisch mit aprotisch-polaren Lösungsmitteln, sowie Alkohol.

Das Kationenaustauschermaterial der Folie kann in Mischung mit einem Polymer ohne anionische Gruppen vorliegen, beispielsweise einem aromatischen Polysulfon, Polyethersulfon oder Polyetherimid.

Ein Teil der Sulfonsäuregruppen des Kationenaustauschermaterials kann in derivatisierter Form vorliegen, z.B. in Form von Sulfonsäurechlorid- und Sulfonsäureamidgruppen.

Die Polymere, die die Membran bilden, können durch energiereiche Strahlung oder Einwirkung geeigneter chemischer Substanzen vernetzt werden.

Vor dem Beschichten der Membran durch Auftragen einer Lösung eines zweiten sulfonierten Polymers kann man die Membran aufrauhen, um die Haftung zu verbessern.

Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung sind auf der Oberfläche der Folie neben den feinverteilten Metallen auch feinverteilte elektrisch leitfähige Kohlenstoffpartikel, insbesondere Aktivkohle, Ruß oder Graphit, aufgebracht. Auch diese elektrisch leitfähigen Kohlenstoff-Partikel können mit einem Metall beladen sein, das im Sinne der oben angegebenen Erläuterungen katalytisch aktiv ist.

Zur Herstellung einer entsprechenden Kationenaustauscher-Membran führt man wie oben beschrieben ein Phaseninversionsverfahren durch, bei dem eine Kationenaustauscher-Membran mit einer offenporigen Oberfläche erzeugt wird. Während des Phaseninversionsverfahrens trägt man unmittelbar vor dem Einwirken des Nichtlösungsmittels feinverteilten elektrisch leitfähigen Kohlenstoff auf die angelöste Oberfläche der Membran auf, oder man suspendiert diesen in dem Nichtlösungsmittel. Dadurch entsteht eine offenporige Deckschicht, in die Kohlenstoff eingearbeitet ist. Schließlich scheidet man auf der Oberfläche der Membran das katalytisch wirksame Metall nach einem der bereits beschriebenen Verfahren ab.

Die Beschichtung mit elektrisch leitfähigem Kohlenstoff (Ruß, Aktivkohle) verbessert die elektrische Kontaktierung des Katalysators und ermöglicht so den Einsatz in einer Brennstoffzelle. Vorzugsweise besitzen 50 Gew.-% des Kohlenstoffs eine Partikelgröße von kleiner als 16 μm und 25 Gew.-% eine von kleiner als 8 μm . Eine Flächenbelegung der Membran mit 10 mg/cm^2 bis 100 mg/cm^2 Kohlenstoff (pro Seite) ist bevorzugt.

Der leitfähige Kohlenstoff besteht bei einer Ausführungsform aus Aktivkohle und ist mit Platin, insbesondere mit 5 bis 20 Gew.-% Pt, imprägniert. Mit katalytisch aktiven Metallen, insbesondere Platin, imprägnierter, elektrisch leitfähiger,

feinverteilter Kohlenstoff, ist im Handel verfügbar. Dieser Kohlenstoff ist auch in unterschiedlichen Graphitierungsgraden und damit mit unterschiedlichen Leitfähigkeiten erhältlich.

Die erfindungsgemäße metallisierte Membran stellt einen Membran/Elektroden-Verbund dar, der den Brenngasen (beispielsweise H_2 und O_2) einer Membran-Brennstoffzelle den Zutritt zu einer großen spezifischen Membranoberfläche gestattet. Daraus ergibt sich eine besonders hohe Aktivität des Membran-Elektroden-Verbundes, da die Oberfläche der Membran porös ist und das katalytisch wirksame Metall nicht nur unmittelbar auf der Membranoberfläche sondern auch in den Poren der Oberfläche angeordnet ist. Er eignet sich für den Einsatz in Brennstoffzellen und Elektrolyseuren.

Durch eine nachfolgende zweite Metallisierung, z.B. auf elektrolytischem oder reduktivem Weg, kann die Metallisierung verstärkt werden.

Die Erfindung wird durch die nachfolgend aufgeführten Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

20 g des Sulfonierungsproduktes von Polyaryletherketon II, das gemäß EP-A 0 574 791 hergestellt wurde (Ionenaustauscheräquivalent 1,4 mmol H^{\oplus} /g), und 2 g Ammoniumacetat werden in 100 ml N-Methylpyrrolidon (NMP) gelöst. Die Lösung wird auf einer Glasplatte zu einem Film homogener Dicke ausgerakelt und im Umluftofen bei 80°C getrocknet. Der so erhaltene Film ist 100 μ m dick. Die Membran wird 30 min bei 20°C in einer Mischung aus 60 % NMP und 40 % Wasser gequollen. Anschließend wird die Membran in Wasser getaucht und dort 30 min belassen. Danach liegt eine mit Ammonium-Ionen beladene Kationenaustauscher Membran vor, die nach rasterelektronenmikroskopischen Studien eine poröse Deckschicht aufweist.

Beispiel 2

20 g des Sulfonierungsproduktes von Beispiel 1 werden in 100 ml NMP gelöst. Die Lösung wird auf einer Glasplatte zu einem Film homogener Dicke ausgerakelt und im Umluftofen bei 80°C getrocknet. Der so erhaltene Film ist 100 µm dick. Die Membran wird mit einer 20 %igen Lösung des eingangs erwähnten Polymers besprüht, so daß eine 100 µm dicke Deckschicht entsteht. Anschließend wird die Membran in eine Mischung aus 70 % Wasser und 30 % NMP getaucht und dort 10 min belassen. Die Membran weist nach rasterelektronenmikroskopischen Studien nun eine poröse Deckschicht auf. Sie wird 2 Stunden in eine 10 %ige Lösung von Natriumformiat in Wasser getaucht, abgespült und für weitere zwei Stunden in eine auf 80°C temperierte Hexachlorplatinsäure-Lösung gebracht. Die Membran verfärbt sich schwarz. Nach Abspülen und Trocknen beträgt die Flächenbeladung mit Platin 40 µg/cm².

Beispiel 3

20 g des Sulfonierungsproduktes von Beispiel 1 werden in 100 ml NMP gelöst. Die Lösung wird auf einer Glasplatte zu einem Film homogener Dicke ausgerakelt und im Umluftofen bei 80°C getrocknet, anschließend gewässert und erneut getrocknet. Der so erhaltene Film ist 100 µm dick. Er wird nun unter erneuter Verwendung des oben genannten Polymers, das zu 20 % in einer 1,7 %igen Lösung von Ammoniumacetat in NMP gelöst ist, beschichtet und mit leitfähiger Aktivkohle bestreut. Anschließend taucht man für 10 Minuten in Wasser und läßt trocknen. Danach liegt eine mit Ammonium-Ionen beladene Kationenaustauscher-Membran vor, die nach rasterelektronenmikroskopischen Studien eine Deckschicht aufweist, deren Poren zum Teil mit Aktivkohle gefüllt sind. Die Membran wird 1 Minute in eine 0,2 %ige Lösung von H₂PtCl₆ in Ethanol getaucht und anschließend mit Ethanol gespült. Die nun mit (NH₄)₂[PtCl₆] beschichtete Membran wird 1 min in eine 10 %ige NaBH₄-Suspension in Methanol (35°C) getaucht, in Wasser gespült und getrocknet. Nach Abspülen und Trocknen beträgt die Flächenbeladung mit Platin

400 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Beispiel 4

16 g des Sulfonierungsproduktes von Polymer II, das gemäß EP-A 0 575 801 hergestellt wurde (Ionenaustauscheräquivalent 1,4 mmol $\text{H}^{\oplus}/\text{g}$) und 4 g eines Polyethersulfons ([®]Ultrason E 1 000, Hersteller: BASF AG) werden in 100 ml NMP gelöst. Die Lösung wird auf einer Glasplatte zu einem Film homogener Dicke ausgerakelt und im Umluftofen bei 80°C getrocknet. Der so erhaltene Film ist 100 μm dick. Die Membran wird mit einer 20 %igen Lösung des eingangs erwähnten Polymers besprüht, so daß eine 100 μm dicke Deckschicht entsteht. Anschließend wird die Membran in eine Mischung aus 70 % Wasser und 30 % NMP getaucht und dort 10 min belassen. Die Membran weist nach rasterelektronenmikroskopischen Studien nun eine poröse Deckschicht auf. Sie wird 2 Stunden in eine 10 %ige Lösung von Natriumformiat in Wasser getaucht, abgespült und für weitere zwei Stunden in eine auf 80°C temperierte Hexachlorplatinsäure-Lösung gebracht. Die Membran verfärbt sich schwarz. Nach Abspülen und Trocknen beträgt die Flächenbeladung mit Platin 40 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Beispiel 5

20 g des Sulfonierungsproduktes von Beispiel 4, das gemäß EP-A 0 575 801 hergestellt wurde (Ionenaustauscheräquivalent 1,4 mmol $\text{H}^{\oplus}/\text{g}$) werden in 100 ml NMP gelöst. Die Lösung wird auf einer Glasplatte zu einem Film homogener Dicke ausgerakelt und im Umluftofen bei 80°C getrocknet, anschließend gewässert und erneut getrocknet. Der so erhaltene Film ist 100 μm dick. Er wird nun unter erneuter Verwendung des oben genannten Polymers, das zu 20 % in einer 1.7 %igen Lösung von Ammoniumacetat in NMP gelöst ist, beschichtet und mit Platin/Kohle (19.8 Gew.-% Platin, Hersteller: Prototech) bestreut. Anschließend taucht man für 10 Minuten in Wasser und läßt trocknen. Danach liegt eine mit Ammonium-Ionen beladene Kationenaustauscher-Membran vor, die nach rasterelektronenmikroskopischen Studien eine Deckschicht aufweist, deren

Poren zum Teil mit Aktivkohle gefüllt sind. Die Membran wird 1 Minute in eine 0,2 %ige Lösung von H_2PtCl_6 in Ethanol getaucht und anschließend mit Ethanol gespült. Die nun mit $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ beschichtete Membran wird über eine Zeitdauer von 1 min in eine 10 %ige NaBH_4 -Suspension in Methanol (35°C) getaucht, in Wasser gespült und getrocknet. Nach Abspülen und Trocknen beträgt die Flächenbeladung mit Platin $400 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Beispiel 6

15 g des Sulfonierungsproduktes von Beispiel 4, das gemäß EP-A 0 575 801 hergestellt wurde (Ionenaustauscheräquivalent $1,4 \text{ mmol H}^\oplus/\text{g}$), werden in 100 ml DMSO gelöst. Diese Lösung wird in eine halb gesättigte Lösung von Kaliumchlorid in Wasser gegeben. Der resultierende Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet. Aus dem getrockneten Niederschlag wird eine 20 %ige Lösung in NMP hergestellt, die auf einer Glasplatte zu einem Film homogener Dicke ausgerakelt und im Umluftofen bei 80°C getrocknet wird. Der so erhaltene Film ist $100 \mu\text{m}$ dick. Die Membran wird 30 Minuten bei 20°C in einer Mischung aus 40 % NMP und 60 % Wasser gequollen. Anschließend wird die Membran in Wasser getaucht und dort 30 min. belassen. Danach liegt eine mit Kalium-Ionen beladene Kationenaustauscher-Membran vor, die nach rasterelektronenmikroskopischen Studien eine poröse Deckschicht aufweist.

Beispiel 7

20 g des Sulfonierungsproduktes von Beispiel 4, das gemäß EP-A 0 575 801 hergestellt wurde (Ionenaustauscheräquivalent $1,4 \text{ mmol H}^\oplus/\text{g}$), werden in 100 ml NMP gelöst. Die Lösung wird auf einer Glasplatte zu einem Film homogener Dicke ausgerakelt und im Umluftofen bei 80°C getrocknet. Der so erhaltene Film ist $100 \mu\text{m}$ dick. Die Membran wird mit einer Lösung besprüht, die aus 16 g des eingangs erwähnten Polymers, 4 g eines Polyethersulfons (Ultrason E 1 000) und 80 g NMP besteht, so daß eine $100 \mu\text{m}$ dicke Deckschicht entsteht. Anschließend wird die Membran in eine Mischung aus

70 % Wasser und 30 % NMP getaucht und dort 10 min belassen. Die Membran weist nach rasterelektronenmikroskopischen Studien nun eine poröse Deckschicht auf. Es wird weiter wie in Beispiel 2 verfahren.

Beispiel 8

Es wird wie in Beispiel 3 verfahren, jedoch wird die geschichtete Membran nicht mit Aktivkohle bestreut, sondern stattdessen direkt in Wasser eingetaucht, in dem (im Unterschied zu Beispiel 3) Aktivkohle suspendiert ist. Dadurch ergibt sich ebenfalls eine abrasionsfeste Kohlenstoffbelegung.

Beispiel 9

Es wird wie in Beispiel 3 verfahren, jedoch wird anstelle von Aktivkohle Platin/Kohle (10 Gew.-% Platin, Firma Heraeus) verwendet. Man erhält so eine platinierete Membran, an deren Oberfläche der Katalysator in zwei unterschiedlichen morphologischen Formen vorliegt.

Beispiel 10

20 g des Sulfonierungsproduktes von Beispiel 4, das gemäß EP-A 0 575 801 hergestellt wurde (Ionenaustauscheräquivalent 1,4 mmol H⁺/g), werden in 100 ml NMP gelöst. Die Lösung wird auf einer Glasplatte zu einem Film homogener Dicke ausgerakelt und im Umluftofen bei 80°C getrocknet. Der so erhaltene Film ist 100 µm dick. Die Membran wird mit einer 20 %igen Lösung des eingangs erwähnten Polymers besprüht, so daß eine 100 µm dicke Deckschicht entsteht. Anschließend wird die Membran in Isopropanol getaucht und dort 10 min belassen. Es entsteht eine offenporige Deckschicht, deren Morphologie vom Fachmann als "mikroporös" bezeichnet wird. Die Poren weisen überwiegend einen Durchmesser von 0,1 µm bis 1,0 µm auf. Das Material, das die Poren umgibt, besteht aus zusammenhängenden kugelförmigen Aggregaten, deren Durchmesser überwiegend zwischen 0,1 µm und 0,5 µm liegt.

Patentansprüche

1. Membran-Elektroden-Verbund umfassend eine Membran, die einen polymeren Kationenaustauscher mit Carbonsäure-, Phosphonsäure- oder Sulfonsäuregruppen enthält, der in einem Lösungsmittel löslich ist, und auf der mindestens auf einer Seite in fein verteilter Form Metalle aufgebracht sind, die die Bildung von Wasser aus H_2 und O_2 katalysieren, dadurch gekennzeichnet, daß der mit Metall bedeckte Teil der Membran porös ist, jedoch keine geschlossenen Poren enthält, und daß das Metall auch in den Poren vorliegen kann.
2. Membran-Elektroden-Verbund gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das fein verteilte Metall mindestens auf einer Seite der Membran aus Metallen der Platingruppe besteht.
3. Membran-Elektroden-Verbund gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das feinverteilte Metall Platin ist.
4. Membran-Elektroden-Verbund gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer des Kationenaustauschermaterials in einem aprotisch-polaren Lösungsmittel löslich ist und Einheiten der Formel $[Ar^1X]$ und $[Ar^2Y]$ enthält, die mindestens teilweise durch Sulfonsäuregruppen substituiert sind, wobei Ar^1 und Ar^2 gleiche oder verschiedene zweiwertige Arylenreste, X Sauerstoff oder Schwefel und Y einen Carbonyl-, Sulfoxid- oder Sulfonylrest bedeuten.
5. Membran-Elektroden-Verbund gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer auch zweiwertige Reste der Formel $Ar^3-C(CH_3)_2-$, $Ar^3-C(CF_3)_2-$, $Ar^3-C-(Phenyl)_2-$, den Rest Ar^3 -Cyclohexylen oder den Rest $-Ar^3$ -Fluoren enthält, wobei Ar^3 eine aromatische Einheit bedeutet.

6. Membran-Elektroden-Verbund gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer des Kationenaustauschermaterials zweiwertige N,N'-Pyromellitsäurediimid-Reste, Phthalsäureimid-Reste und/oder Benzimidazol-Reste enthält.
7. Membran-Elektroden-Verbund gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Reste Ar¹ und Ar² in der Zusammensetzung des Polymers für den Phenylen-Rest, insbesondere den 1,4-Phenylen-Rest, stehen.
8. Membran-Elektroden-Verbund gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Ionenaustauscherkapazität der Membran 0,2 bis 3 mMol H⁺/g beträgt.
9. Membran-Elektroden-Verbund gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Sulfonsäuregruppen des Kationenaustauschermaterials mindestens teilweise als Kalium-, Rubidium-, Cäsium- oder Ammoniumsalz vorliegen.
10. Membran-Elektroden-Verbund gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein sulfoniertes aromatisches Polyetherketon, Polysulfon, Polyarylsulfid oder Polybenzimidazol darstellt.
11. Membran-Elektroden-Verbund gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß auf der Oberfläche der Membran neben den fein verteilten Metallen auch fein verteilte elektrisch leitfähige Kohlenstoffpartikel aufgebracht sind.
12. Membran-Elektroden-Verbund nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß auch die fein verteilten elektrisch leitfähigen Kohlenstoff-Partikel mit einem katalytisch aktiven Metall beladen sind, das

die in Brennstoffzellen und Elektrolyseuren ablaufenden elektrochemischen Reaktionen katalysiert.

13. Membran-Elektroden-Verbund gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Membranmaterial mindestens teilweise in Mischung mit einem Polymer ohne anionische Gruppen vorliegt.
14. Membran-Elektroden-Verbund gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ohne anionische Gruppen ebenfalls in einem aprotisch-polaren Lösungsmittel löslich ist.
15. Membran-Elektroden-Verbund gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die auf der Oberfläche aufgebrachte Menge an Platinmetall 0,001 bis 2 mg pro cm² der Folie beträgt.
16. Verfahren zur Herstellung eines Membran-Elektroden-Verbund gemäß Anspruch 1, bei dem man eine Membran aus einem organischen polymeren Kationenaustauschermaterial, das Carbonsäure-, Phosphonsäure- oder Sulfonsäuregruppen enthält, auf mindestens einer Seite mit Platin beschichtet, dadurch gekennzeichnet, daß man die Membran durch ein Phaseninversionsverfahren mit einer porösen Oberfläche versieht, wobei das Polymer des Kationenaustauscher-Materials in einem aprotisch-polaren Lösungsmittel löslich ist und Einheiten der Formel [Ar¹X] und [Ar²Y] enthält, wobei Ar¹ und Ar² gleiche oder verschiedene zweiwertige Arylen-Reste, die mindestens teilweise durch Sulfonsäuregruppen substituiert sind, X Sauerstoff oder Schwefel und Y den Carbonylrest, Sulfoxidrest oder Sulfonylrest bedeuten, man die Folie mit der Lösung eines Reduktionsmittels für H₂PtCl₆ behandelt, man die Oberfläche durch Spülen von anhaftendem Reduktionsmittel befreit und man dann die Folie in eine Lösung von H₂PtCl₆ verbringt, so daß sich an ihrer Oberfläche Platin abscheidet.

17. Verfahren zur Herstellung eines Membran-Elektroden-Verbund gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Membran aus einem organischen polymeren Kationenaustauschermaterial erzeugt, das in einem aprotisch-polaren Lösungsmittel löslich ist und Einheiten der Formel $[Ar^1X]$ und $[Ar^2Y]$ enthält, wobei X Sauerstoff oder Schwefel und Y den Carbonylrest, Sulfoxidrest oder Sulfonylrest und Ar^1 und Ar^2 gleiche oder verschiedene zweiwertige Arylenreste bedeuten, die mindestens teilweise durch Sulfonsäuregruppen substituiert sind, man die Membran durch ein Phaseninversionsverfahren mit einer porösen Oberfläche versieht und man die erhaltene Membran mit poröser Oberfläche mit einer wäßrigen Lösung eines, Kalium-, Rubidium-, Cäsium- oder Ammoniumsalzes behandelt und das Membranmaterial so mindestens teilweise in das Kalium-, Rubidium-, Cäsium- oder Ammoniumsalz umwandelt, man die Membran mindestens auf einer Seite mit einer Lösung von H_2PtCl_6 behandelt und dabei ein schwer lösliches Hexachloroplatinat auf den Oberflächen abscheidet, man die Membran spült und auf sie ein Reduktionsmittel für Chloroplatinat-Ionen einwirken läßt, so daß sich auf der Oberfläche der Membran festhaftende Aggregate von Platin bilden.
18. Verfahren zur Herstellung eines Membran-Elektroden-Verbundes nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Membran aus einem organischen polymeren Kationenaustauschermaterial erzeugt, das in einem aprotisch-polaren Lösungsmittel löslich ist und Einheiten der Formel $[Ar^1X]$ und $[Ar^2Y]$ enthält, wobei X Sauerstoff oder Schwefel und Y den Carbonylrest, Sulfoxidrest oder Sulfonylrest und Ar^1 und Ar^2 gleiche oder verschiedene zweiwertige Arylenreste bedeuten, die mindestens teilweise durch Sulfonsäuregruppen substituiert sind, welche mindestens teilweise als Kalium-, Rubidium-, Cäsium- oder Ammoniumsalz vorliegen, man die Folie auf mindestens einer Seite mit einer Lösung von H_2PtCl_6 behandelt und dabei ein schwer lösliches Hexachloroplatinat auf den Oberflächen abscheidet, man die Membran spült und auf sie ein Reduktionsmittel für Chloroplatinat-Ionen einwirken läßt, so daß sich auf der Oberfläche der

Membran festhaftende Aggregate von Platin bilden.

19. Verfahren zur Herstellung eines Membran-Elektroden-Verbundes gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Membran aus einem organischen Polymeren, das in einem aprotisch-polaren Lösungsmittel löslich ist und Einheiten der Formel $[\text{Ar}^1\text{X}]$ und $[\text{Ar}^2\text{Y}]$ enthält, wobei Ar^1 und Ar^2 gleiche oder verschiedene zweiwertige Arylen-Reste, die mindestens teilweise durch Sulfonsäuregruppen substituiert sind, X Sauerstoff oder Schwefel und Y den Carbonylrest, Sulfoxidrest oder Sulfonylrest bedeuten, mit einer Lösung von H_2PtCl_6 behandelt, man die Oberfläche der Membran durch Spülen von oberflächlich anhaftender H_2PtCl_6 befreit und man auf die Membran ein Reduktionsmittel für Chloroplatinat-Ionen einwirken läßt, so daß sich mindestens auf einer Seite der Membran metallisches Platin abscheidet.
20. Verfahren zur Herstellung eines Membran-Elektroden-Verbundes gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man auf eine Membran aus einem organischem Polymeren, das in einem aprotisch-polaren Lösungsmittel löslich ist und Einheiten der Formel $[\text{Ar}^1\text{X}]$ und $[\text{Ar}^2\text{Y}]$ enthält, wobei Ar^1 und Ar^2 gleiche oder verschiedene zweiwertige Arylen-Reste, die mindestens teilweise durch Carbonsäuregruppen, Phosphonsäuregruppen, Sulfonsäuregruppen oder Sulfonatgruppen substituiert sind, X Sauerstoff oder Schwefel und Y den Carbonylrest, Sulfoxidrest oder Sulfonylrest bedeuten, ein Lösungsmittel, einwirken läßt, so daß die Oberfläche angelöst wird, man anschließend mit einer Flüssigkeit behandelt, die mit dem Lösungsmittel mischbar ist, jedoch ein Nicht-Lösungsmittel für das Membranmaterial darstellt und so eine poröse Oberfläche erzeugt und dann auf der Oberfläche der Membran ein Metall, insbesondere Platin, abscheidet.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß man als Membranmaterial eine Mischung aus sulfonierten Polymer

mit einem Polymer ohne anionische Gruppen einsetzt.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 16, 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, daß man auf eine nicht-metallisierte Membran eine Lösung eines zweiten sulfonierten Polymers in einem Lösungsmittel einwirken läßt, das Einheiten der Formel $[\text{Ar}^3\text{X}]$ und $[\text{Ar}^4\text{Y}]$ enthält, wobei Ar^3 und Ar^4 gleiche oder verschiedene zweiwertige Arylenreste, die mindestens teilweise Sulfonsäuregruppen aufweisen, X Sauerstoff oder Schwefel und Y die Carbonyl-, Sulfoxid- oder Sulfonylgruppe bedeutet, und anschließend die Membranoberfläche mit einer Flüssigkeit behandelt, die mit dem Lösungsmittel für das Polymer mischbar ist und in der das zweite sulfonierete Polymer unlöslich ist, so daß eine poröse Oberfläche entsteht und man anschließend die Membran metallisiert.
23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß das Kationenaustauschermaterial der Membran und das zweite sulfonierete Polymer identisch sind.
24. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung des zweiten sulfonierten Polymers in dem Lösungsmittel auch ein nicht-sulfoniertes Polymer enthält.
25. Verfahren nach einem der Ansprüche 16, 17, 20 oder 22, dadurch gekennzeichnet, daß als Nicht-Lösungsmittel für das zweite sulfonierete Polymer Wasser, gegebenenfalls in Mischung mit einem polar-aprotischen Lösungsmittel, oder ein aliphatischer Alkohol, verwendet wird.
26. Verfahren nach Anspruch 16, 17, 20 oder 22, dadurch gekennzeichnet, daß man nach dem Anlösen der Oberfläche der Folie durch das Lösungsmittel auf die Membran fein verteilten elektrisch leitfähigen Kohlenstoff aufträgt und anschließend mit einem zweiten Lösungsmittel spült oder besprüht, das mit dem Lösungsmittel für die Membran

mischbar ist, das aber ein Nicht-Lösungsmittel für das Material der Membran darstellt und so eine poröse Oberfläche erzeugt, in die Kohlenstoff eingearbeitet ist.

27. Verfahren nach einem der Ansprüche 16, 17, 20 oder 22, dadurch gekennzeichnet, daß das die Membran anlösende Lösungsmittel in suspendierter Form fein verteilten, elektrisch leitfähigen Kohlenstoff enthält.
28. Verfahren nach einem der Ansprüche 26 oder 27, dadurch gekennzeichnet, daß der elektrisch leitfähige Kohlenstoff mit einem Metall beladen ist, das die in Brennstoffzellen und Elektrolyseuren ablaufenden elektrochemischen Reaktionen katalysiert.
29. Verwendung des Membran-Elektroden-Verbundes gemäß Anspruch 1 in elektrochemischen Zellen, insbesondere als Membran/Elektroden-Einheit in Brennstoffzellen und Elektrolyseuren.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 95/03907

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 H01M8/10 C25B9/00

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

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 H01M C25B

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,4 328 086 (TAKENAKA HIROYASU ET AL) 4 May 1982 see claim 1; examples 1,6 ---	1
A	EP,A,0 050 373 (ORONZIO DE NORA IMPIANTI) 28 April 1982 see page 9, line 1 - page 11, line 3 see page 15, line 1 - line 3 see example 1 ---	1,18
A	GB,A,2 071 152 (ORONZIO DE NORA IMPIANTI) 16 September 1981 see page 3, line 67 - line 73; claims 1,4,7; example 1 ---	1
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search 2 February 1996	Date of mailing of the international search report 21.02.96
---	---

Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Authorized officer D'hondt, J
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 95/03907

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 309 337 (ATOCHEM ELF SA) 29 March 1989 see page 3, line 24 - line 43; examples 1,3 ---	1
A	GB,A,1 013 703 (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANIZATION) 22 December 1965 see examples I,III ---	
A	JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, vol. 73 , no. 1, 2 October 1992 AMSTERDAM NL, pages 87-97, RUDOLF HOLZE ET AL 'Advances in the use of perfluorinated cation exchange membranes in integrated water electrolysis and hydrogen/oxygen fuel cell systems' see page 89, left column, paragraph 3 - right column, line 2 see page 89, right column, paragraph 4 - page 90, left column, paragraph 1 ---	1
A	JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 136, no. 3, March 1989 MANCHESTER, NEW HAMPSHIRE US, pages 899-900, PETER S FEDKIW ET AL 'An Impregnation-Reduction Method to Prepare Electrodes on Nafion SPE' see page 899, left column, last paragraph - right column, paragraph 1 ---	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006 no. 127 (C-113) ,13 July 1982 & JP,A,57 054288 (TOKUYAMA SODA CO LTD) 31 March 1982, see abstract -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No PCT/EP 95/03907
--

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4328086	04-05-82	JP-C- 1278367	29-08-85
		JP-A- 56062545	28-05-81
		JP-B- 60002394	21-01-85
EP-A-0050373	28-04-82	DE-A- 3176766	07-07-88
		JP-B- 1025836	19-05-89
		JP-C- 1589890	30-11-90
		JP-A- 57098682	18-06-82
		US-A- 4381979	03-05-83
		US-A- 4615775	07-10-86
GB-A-2071152	16-09-81	DE-A- 3108992	18-02-82
		FR-A, B 2478130	18-09-81
		JP-C- 1512049	09-08-89
		JP-A- 56136985	26-10-81
		JP-B- 63056316	08-11-88
		US-A- 4778578	18-10-88
		US-A- 4364803	21-12-82
EP-A-0309337	29-03-89	FR-A- 2621043	31-03-89
		JP-A- 1115936	09-05-89
GB-A-1013703		NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 95/03907

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 H01M8/10 C25B9/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 H01M C25B

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,4 328 086 (TAKENAKA HIROYASU ET AL) 4.Mai 1982 siehe Anspruch 1; Beispiele 1,6 ---	1
A	EP,A,0 050 373 (ORONZIO DE NORA IMPIANTI) 28.April 1982 siehe Seite 9, Zeile 1 - Seite 11, Zeile 3 siehe Seite 15, Zeile 1 - Zeile 3 siehe Beispiel 1 ---	1, 18
A	GB,A,2 071 152 (ORONZIO DE NORA IMPIANTI) 16.September 1981 siehe Seite 3, Zeile 67 - Zeile 73; Ansprüche 1,4,7; Beispiel 1 ---	1
	-/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

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

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

"z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. Februar 1996

Abenddatum des internationalen Recherchenberichts

21.02.96

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

D'hondt, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 95/03907

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 309 337 (ATOCHEM ELF SA) 29.März 1989 siehe Seite 3, Zeile 24 - Zeile 43; Beispiele 1,3 ---	1
A	GB,A,1 013 703 (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANIZATION) 22.Dezember 1965 siehe Beispiele I,III ---	
A	JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, Bd. 73 , Nr. 1, 2.Oktober 1992 AMSTERDAM NL, Seiten 87-97, RUDOLF HOLZE ET AL 'Advances in the use of perfluorinated cation exchange membranes in integrated water electrolysis and hydrogen/oxygen fuel cell systems' siehe Seite 89, linke Spalte, Absatz 3 - rechte Spalte, Zeile 2 siehe Seite 89, rechte Spalte, Absatz 4 - Seite 90, linke Spalte, Absatz 1 ---	1
A	JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, Bd. 136, Nr. 3, März 1989 MANCHESTER, NEW HAMPSHIRE US, Seiten 899-900, PETER S FEDKIW ET AL 'An Impregnation-Reduction Method to Prepare Electrodes on Nafion SPE' siehe Seite 899, linke Spalte, letzter Absatz - rechte Spalte, Absatz 1 ---	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006 no. 127 (C-113) ,13.Juli 1982 & JP,A,57 054288 (TOKUYAMA SODA CO LTD) 31.März 1982, siehe Zusammenfassung -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 95/03907

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-4328086	04-05-82	JP-C- 1278367	29-08-85
		JP-A- 56062545	28-05-81
		JP-B- 60002394	21-01-85

EP-A-0050373	28-04-82	DE-A- 3176766	07-07-88
		JP-B- 1025836	19-05-89
		JP-C- 1589890	30-11-90
		JP-A- 57098682	18-06-82
		US-A- 4381979	03-05-83
		US-A- 4615775	07-10-86

GB-A-2071152	16-09-81	DE-A- 3108992	18-02-82
		FR-A, B 2478130	18-09-81
		JP-C- 1512049	09-08-89
		JP-A- 56136985	26-10-81
		JP-B- 63056316	08-11-88
		US-A- 4778578	18-10-88
		US-A- 4364803	21-12-82

EP-A-0309337	29-03-89	FR-A- 2621043	31-03-89
		JP-A- 1115936	09-05-89

GB-A-1013703		KEINE	
