(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 00 543 T2** 2004.04.15

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 256 138 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 00 543.0**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB01/00458**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 904 075.7**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/059859**
(86) PCT-Anmeldetag: **06.02.2001**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **16.08.2001**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **13.11.2002**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **30.07.2003**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **15.04.2004**

(51) Int Cl.[7]: **H01M 4/96**

(30) Unionspriorität:
0002764 08.02.2000 GB

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR

(73) Patentinhaber:
Ballard Power Systems Inc., Burnaby, British Columbia, CA; Johnson Matthey Public Ltd., Co., London, GB

(74) Vertreter:
Spott & Weinmiller, 80336 München

(72) Erfinder:
GASCOYNE, John Malcolm, High Wycombe, GB; KNIGHTS, Denine, Shanna, Burnaby, CA; RALPH, Robinson, Thomas, Reading RG30 2QJ, GB; TAYLOR, Luke, Jared, Davis, US; WILKINSON, Pentreath, David, North Vancouver, CA

(54) Bezeichnung: **ANODENSTRUKTUR MIT KOHLENSTOFFHALTIGER KOMPONENTE, DIE EINEN NIEDRIGEN KORROSIONWIDERSTAND BESITZT**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine neue Anodenstruktur, die ein Substrat und eine erste Komponente auf Kohlenstoffbasis umfasst, die eine geringe oder keine Beständigkeit gegen Korrosion aufweist, sodass dann, wenn diese Anodenstruktur einer Membran-Elektroden-Anordnung einverleibt wird, die Membran-Elektroden-Anordnung das Auftreten einer Zellenumpolung (Spannungsumkehr) im Wesentlichen toleriert.

[0002] Eine Brennstoffzelle ist eine Energieumwandlungsvorrichtung, die auf wirksame Weise chemische Energie in elektrische Energie umwandelt, indem sie entweder Wasserstoff, der als Gas gespeichert ist, oder Methanol, das als Flüssigkeit oder Gas gespeichert ist, mit Sauerstoff, der normalerweise in Form von Luft vorliegt, elektrochemisch kombiniert unter Erzeugung von elektrischer Energie. In ihrem Grundaufbau umfassen Brennstoffzellen elektrochemische Zellen, die aus einem festen oder flüssigen Elektrolyten und zwei Elektroden, der Anodenseite und der Kathodenseite, an denen die erwünschten elektrochemischen Reaktionen ablaufen, bestehen. In der Brennstoffzelle wird der Wasserstoff oder das Methanol an der Anodenseite oxidiert und der Sauerstoff wird an der Kathodenseite reduziert zur Erzeugung von elektrischer Energie. Normalerweise liegen in Brennstoffzellen die Reaktanten in gasförmiger Form vor und sie müssen in die Anoden- und Katloden-Strukturen diffundieren. Die Elektroden-Strukturen sind daher spezifisch so gestaltet, dass sie porös sind für die Gasdiffusion, um den Kontakt zwischen den Reaktanten und den Reaktionszentren in der Elektrode zu optimieren, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu maximieren. Eine wirksame Entfernung der Reaktionsprodukte aus den Elektroden-Strukturen ist ebenfalls wichtig. In den Fällen, in denen flüssige Reaktioten und Produkte vorhanden sind, müssen die Elektroden-Struktwen häufig angepasst werden an die wirksame Zufhr von Reaktanten zu den Reaktionszentren und die wirksame Entfernung von Produkten aus den Reaktionszentren. Der Elektrolyt muss ebenfalls mit beiden Elektroden in Kontakt stehen und er kenn in Brennstoffzellen-Vorrichtungen sauer oder alkalisch, flüssig oder fest sein. Die Protonen-Austausch-Membran-Brennstoffzelle (PEMFC) ist jedoch der häufigste Brennstoffzellen-Typ, der eine breite Anwendung findet als wirksame und mit einer geringen Emission verbundene Energie-Erzeugungstechnologie in einer Reihe von Märkten, beispielsweise in dem Bereich der stationären, Haushalts- und tragbaren Energieerzeugungsvorrichtungen und als Alternative zu einem Innenverbrennungsmotor für den Transport. In der PEMFC ist der Elektrolyt eine feste, Protonen-leitende Polymermembran, die üblicherweise auf Perfluorsulfonsäwe-Materialien basiert, unabhängig davon, ob sie mit Wasserstoff oder Methanol betrieben wird.

[0003] In der PEMFC ist die kombinierte Laminat-Struktur, die aus der Membran und den beiden Elektroden-Strukturen gebildet wird, bekannt unter der Bezeichnung Membran-Elektroden-Anordnung (MEA). Die MEA umfasst in der Regel mehrere Schichten, sie kann jedoch allgemein als eine solche angesehen werden, die fünf Schichten umfasst, die durch ihre Funktion bestimmt werden. Auf jeder Seite der Membran ist ein Anoden- und Kathoden-Elektrokatalysator vorgesehen, um die Geschwindigkeiten der gewünschten Elektroden-Reaktionen zu erhöhen. Im Kontakt mit den einen Elektrokatalysator enthaltenden Schichten befinden sich auf der Oberfläche, die derjenigen gegenüberliegt, die mit der Membran in Kontakt steht, die Anoden- und Kathoden-Gasdiffusionsschichten. Die Anoden-Gasdiffusionsschicht so gestaltet, dass sie porös ist. Dadurch ist es möglich, dass der Reaktant Wasserstoff oder Methanol aus der Oberfläche der Schicht, die der Reaktantenbrennstoffzufuhr ausgesetzt ist, eintritt. Der Reaktant diffundiert dann durch die Dicke der Gasdiffusionsschicht bis zu der den Elektrokatalysator enthaltenden Schicht, der in der Regel auf einem Platinmetall basiert, um die elektrochemische Oxidation von Wasserstoff oder Methanol zu maximieren. Die Anoden-Elektrokatalysatorschicht ist ebenfalls so gestaltet, dass sie eine gewisse Menge an Protonen-leitendem Elektrolyten, der mit den gleichen Elektrokatalysator-Reaktionsstellen in Kontakt steht, umfasst. Bei sauren Elektrolyt-Typen besteht das Produkt der Anodenreaktion aus Protonen und diese können dann wirksam aus den Anodenreaktionsstellen durch den Elektrolyten hindurch zu den Kathodenschichten transportiert werden. Die Kathoden-Gasdiffusionsschicht ist ebenfalls so gestaltet, dass sie porös ist und das Eintreten von Sauerstoff oder Luft in die Schicht und das Diffundieren durch dieselbe zu den Elektrokatalysatorschicht-Reaktionsstellen ermöglicht. Der Kathoden-Elektrokatalysator kombiniert die Protonen mit Sauerstoff unter Bildung von Wasser und er ist so konzipiert, dass der eine gewisse Menge von Protonen-leitendem Elektrolyten umfasst, der mit den gleichen Elektrokatalysator-Reaktionsstellen in Kontakt steht. Das Produkt Wasser muss dann aus der Kathodenstruktur herausdiffundieren. Die Struktur der Kathode muss so sein, dass sie die wirksame Entfernung des Produkts Wasser ermöglicht. Wenn sich Wasser in der Kathode anreichert, wird es schwieriger für den Reaktanten Sauerstoff zu den Reaktionsstellen zu diffundieren, und auf diese Weise nimmt das Leistungsvermögen der Brennstoffzelle ab. Im Falle von mit Methanol betriebenen PEMFCs ist als Folge des in dem Methanol enthaltenen Wassers zusätzliches Wasser vorhanden, das von der Anode durch die Membran hindurch zu der Kathodenseite transportiert werden kann. Die erhöhte Wassermenge an der Kathode erfordert ihre Entfernung. Es gibt aber auch den Fall bei Protonen-leitenden Membran-Elektrolyten, dass dann, wenn zu viel Wasser aus der Kathodenstruktur entfernt wird, die Membran austrocknen kann, was zu einer signifikan-

ten Abnahme des Leistungsvermögens der Brennstoffzelle führt.

[0004] Die fertige MEA kann nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden. Die Elektrokatalysator-Schichten können mit einer Oberfläche der Gasdiffusionsschicht verbunden werden unter Bildung einer Einrichtung, die bekannt ist als katalysierte Gasdiffusionsschicht oder Gasdiffusionselektrode. Es können zwei Gasdiffusionselektroden mit der festen Protonen-leitenden Membran kombiniert werden zur Bildung der MEA. Alternativ können zwei poröse nicht-katalysierte Gasdiffusionsschichten mit einer festen Protonen-leitenden Polymermembran kombiniert werden, die auf beiden Seiten katalysiert ist, unter Bildung der MEA. Außerdem kann eine Gasdiffusionselektrode mit einer nicht-katalysierten Gasdiffusionsschicht und einer festen Protonen-leitenden Polymermembran, die auf der Seite katalysiert ist, die der Gasdiffusionsschicht gegenüberliegt, kombiniert werden unter Bildung der MEA.

[0005] Die Materialien, die in der Regel bei der Herstellung der nicht-katalysierten Gasdiffusionsschichten der MEA verwendet werden, umfassen Materialien mit hoher Dichte, z. B ein steifes Kohlefaserpapier (beispielsweise Toray TGP-H-60 oder TGP-H-90 von der Firma Toray Industries, Japan) oder gewebte Kohlenstoffgewebe, wie z. B Zoltek PWB-3 (Zoltek Corporation, 3101 McKelvey Road, St. Louis, Missouri 63044, USA). Schichten wie diese werden in der Regel mit einem teilchenförmigen Material, das entweder in das Fasernetzwerk eingebettet wird, oder in Form eines Überzugs auf die großen ebenen Oberflächen aufgebracht wird, oder einer Kombination von beiden modifiziert. In der Regel umfassen diese teilchenförmigen Materialien eine Ruß- und Polymermischung. Das teilchenförmige Rußmaterial ist beispielsweise ein Ölofen-Ruß, wie Vulcan XC72R (von der Firma Cabot Chemicals, Billerica, Ma, USA), oder ein Acetylenruß, wie z. B Shawinigan (von der Firma Chevron Chemicals, Houston, Texas, USA). Das am häufigsten verwendete Polymer ist Polytetrafluoroethylen (PTFE). Die Beschichtung oder die Einbettung wird durchgeführt, um die Wasserhandhabungseigenschaften zu verbessern, die Gasdiffusionseigenschaften zu verbessern, eine kontinuierliche Oberfläche zu erhalten, auf die die Katalysatorschicht aufgebracht wird, und um die elektrische Leitfähigkeit zu verbessern. Vor kurzem haben Elektrodenstrukturen auf Basis von Gasdiffusionsschichten, die ein nicht-gewebtes Netzwerk aus Kohlefasern (Kohlefaserstrukturen, wie z. B Optimat 203 von der Firma Technical Fibre Products, Kendal, Cumbria, UK) mit einem teilchenförmigen Material umfassen, das in die Netzwerkstruktur eingebettet ist, wie in EP 0 791 974 beschrieben, Eigenschaften gezeigt, die vergleichbar sind mit denjenigen von Strukturen auf Basis von Kohlefaserpapier oder Kohlefasergewebe.

[0006] Die Elektrokatalysatormaterialien für die Anoden- und Kathodenstruktwen umfassen in der Regel Edelmetalle, insbesondere Platin, da sich diese als wirksamste und stabilste Elektrokatalysatoren für alle Niedertemperatur-Brennstoffzellen, wie z. B die PEMFC, erwiesen haben. Platin wird entweder selbst als einziges elektrokatalytisches Metall oder in Kombination mit anderen Edelmetallen oder unedlen Metallen verwendet. Ein Elektrokatalysator auf Platinbasis wird bereitgestellt in Form von sehr kleinen Teilchen (20 – 50 Å) mit einer großen Oberflächengröße, die in der Regel verteilt sind auf und getragen werden von größeren makroskopischen elektrisch leitenden Kohlenstoff-Teilchen, um die gewünschte Katalysatorbeladung zu ergeben. Elektrisch leitende Kohlenstoffe sind die bevorzugten Materialien als Träger für den Katalysator. Zu teilchenförmigen Rußmaterialien, die in der Regel verwendet werden, gehören Vulcan XC72R und Shawinigan. Es ist auch möglich, dass ein Elektrokatalysator auf Platinbasis nicht auf einen Träger aufgebracht ist und in diesem Falle wird er als nicht-geträgerter Pt Elektrokatalysator bezeichnet.

[0007] Jede MEA in der PEMFC ist sandwichartig zwischen elektrisch leitenden Strömungsfeldplatten angeordnet, die üblicherweise auf Kohlenstoff basieren und Kanäle enthalten, durch welche die MEA mit Reaktanten beschickt wird und durch die die Produkte entfernt werden. Da jede MEA in der Regel eine Spannung von 0,6 bis 0,7 V ergibt, sind in der Regel 10 bis 100 solcher MEAs zwischen den Strömungsfeldplatten angeordnet unter Bildung von Stapeln. Diese Stapel sind in Reihe oder parallel elektrisch miteinander verbunden unter Bildung des gewünschten Energie-Outputs für eine gegebene Anwendung.

[0008] Vor kurzem wurde festgestellt, dass während eines längeren Betriebs einige Zellen in großen Stapeln in einen unerwünschten Zustand übergehen können, der als Umpolung (Spannungsumkehr) bekannt ist. Dies zeigt sich dadurch, dass das Zellenpotential negativ wird anstelle des positiven Wertes, der bei dem normalen PEMFC-Betrieb auftritt. Solche Zellenumpolungen können auf eine Verarmung der Konzentration an Reaktanten an den Kathodenoder Anodenseiten zurückzuführen sein, die durch eine Reihe von Faktoren, wie z. B einen eingeschränkten Gasstrom als Folge von blockierten Strömungsfeldern oder durch eine schlechte Wasserverteilung in der MEA hervorgerufen sein kann. Zusätzlich dazu ist es in Situationen, in denen eine schnelle dynamische Antwort erforderlich ist, wie z. B bei Transport-Anwendungen, möglich, dass der Gasstrom nicht schnell genug antworten kann, um den Strombedarf aufrechtzuerhalten. Außerdem können dann, wenn eine Zelle in einem Stapel eine Zellenumpolung zeigt, die benachbarten Zellen in dem Stapel sich ebenfalls überhitzen, was zu einer Zellenumpolung führt.

[0009] Wenn die Zellenumpolung auf eine beschränkte Sauerstoffkonzentration an den Elektrokatalysatorstellen in der Kathode zurückzuführen ist, dann wird an der Kathode Wasserstoff gebildet, um das Fließen des Stroms aufrechtzuerhalten:

$2H^+ + 2e' \rightarrow H_2$

[0010] Da die Wasserstoffbildung an der Kathode sehr leicht erfolgt bei den in der Regel verwendeten Elektrokatalysatoren auf Platinbasis, ist das Elektrodenpotential in der Regel nur geringfügig negativer als für die Wasserstoffoxidation an der Anode. Das Ergebnis ist, dass bei normalen Betriebsstromdichten die Zellspannung normalerweise geringfügig negativ wird, beispielsweise -0,1 V. Dieser Typ einer Zellenumpolung bringt Sicherheits- und Haltbarkeitsprobleme mit sich, da an der Oxidationsmittelseite der Zelle Wasserstoff gebildet wird, eine signifikante Wärmemenge erzeugt wird und an der Kathode kein Wasser mehr gebildet wird. Dieses Wasser trägt dazu bei, eine Membran-Hydratation, insbesondere an der Membran-Anoden-Grenzfläche, aufrechtzuerhalten, da es die Rückdiffusion von Wasser fördert.

[0011] Das Hauptproblem tritt jedoch auf, wenn die Wasserstoffkonzentration an der Anodenseite beschränkt ist. In diesem Fall können eine Wasserelektrolyse und eine Kohlenstoffkonosion auftreten, um das Fließen des Stroms aufrechtzuerhalten:

$2H_2O\ O_2 + 4H^+ + 4e'$

$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H^+ + 4e$ '

Da beide Elektrodenreaktionen bei positiveren Elektrodenpotentialen auftreten als die Sauerstoffreduktion an der Kathode wird die Zellenspannung wieder negativ, in diesem Fall kann die Zellenspannung jedoch bei typischen Betriebsstromdichten bis zu -0,8 V betragen. Obgleich über die Wasserelektrolyse thennodynamisch eine Kohlenstofikonosion gefördert wird, läuft die elektrochemische Kinetik der Wasserelektrolyse an den üblicherweise in dem PEMFC verwendeten Elektrokatalysatoren auf Platinbasis ausreichend leicht ab, sodass die anfängliche Wasserhydrolyse im Prinzip den Strom aufrechterhalten kann. Es gibt nur einen geringen Beitrag der Konosion der Kohlenstoffkomponenten in der Anode zu dem Zellenstrom. Wenn jedoch der Anodenkatalysator für die Wasserelektrolyse inaktiviert wird oder wenn die Wasserkonzentration an den Elektrokatalysatorstellen in der Anode signifikant verarmt, wird der Wasserelektrolysestrom allmählich durch erhöhte Kohlenstofflconosionsraten ersetzt. Im Falle einer Kohlenstoffkonosion braucht das Wasser nur in der Nähe der relevanten überschüssigen Kohlenstoffoberflächen vorhanden zu sein. Während dieses Zeitraums wird die Zellenspannung negativer (d. h. das Anodenpotential wird positiver), wodurch die erforderliche Antriebskraft für die Kohlenstofikonosion bereitgestellt wird. Dadurch wird die Antriebskraft für die Wasserelektrolysereaktion erhöht. Im Ergebnis können dann, wenn die Zellenumpolung länger anhält, die Membran und die Katalysatorschichten irreversibel geschädigt werden als Folge einer übermäßigen Dehydratation und lokalen Erhitzung. Außerdem konodiert der Katalysator-Kohlenstoffträger in der Anodenstruktur, was zu einer eventuellen Ablösung des Katalysators auf Platinbasis von dem Träger führt, und die Anoden-Gasdiffusionsschicht kann abgebaut werden als Folge der Korrosion des Kohlenstoffs, der in der Gasdiffusionsschichtstruktur vorliegt. In den Fällen, in denen bipolare Strömungsfeldplatten auf Kohlenstoff basieren, kann die Anoden-Strömungsfeldplatte ebenfalls einer signifikanten Kohlenstoffkonosion ausgesetzt sein, was zu einem Oberflächen-Lochfraß und zu einer Beschädigung des Strömungsfeldmusters führt.

[0012] Es wäre daher ein signifikanter Vorteil, wenn die MEA gegen die Effekte der Umpolung (Spannungsumkehr) geschützt werden könnte für den Fall, dass eine Zelle einer Zellenumpolung unterliegt. Dies ist das Problem, dem sich die Erfinder der vorliegenden Erfindung gegenübersahen.

[0013] Die vorliegende Efindung betrifft daher eine Anodenstruktur für eine Brennstoffzelle, die eine Betriebstemperatw unter etwa 250°C aufweist, wobei die Anodenstruktur umfasst ein Substrat und eine erste Komponente auf Kohlenstofibasis, die ein erstes Kohlenstoffmaterial umfasst, und eine zweite Kohlenstoff-Komponente, die dadurch gekennzeichnet ist, dass die erste Komponente auf Kohlenstoffbasis kein Träger für einen Elektrokatalysator ist und nur eine geringe oder keine Beständigkeit gegen Konosion aufweist, und dass die zweite Kohlenstofikomponente wesentlich beständiger ist gegen Konosion als die erste Komponente auf Kohlenstoffbasis. Wenn diese Anodenstruktur der Erfindung einer Membran-Elektroden-Anordnung (MEA) einverleibt wird, toleriert diese MEA im Wesentlichen das Auftreten einer Zellenumpolung (Spannungsumkehr).

[0014] Der Ausdruck Anodenstruktur ist im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung so zu verstehen, dass er steht für jede der funktionellen Komponenten und Strukturen, die mit der Anodenseite der MEA verbunden ist, durch die ein Brennstoff transportiert wird oder in ihr umgesetzt wird, d. h. innerhalb der Gasdiffusions- und einen Elektrokatalysator enthaltenden Schichten auf der Anodenseite der Membran. Beispiele für praktische Ausführungsformen der Anodenstruktur, wie sie hier definiert ist, sind:

(i) eine Gasdiffusionsschicht;

(ii) eine einen Elektrokatalysator enthaltende Schicht, die an eine Gasdiffusionsschicht gebunden ist – auch als Gasdiffusions-Elektrode oder als mit einem Katalysator beschichtete Gasdiffusionsschicht bezeichnet;

(iii) ein Elektrokatalysator, der eine Schicht enthält, die an die Protonen-leitende Membran gebunden ist – auch als Katalysator-beschichtete Membran bezeichnet.

[0015] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird der Ausdruck Substrat verwendet für eine Gasdiffusionsschicht oder einen Polymermembran-Elektroly-

ten.

[0016] Die erste Komponente auf Kohlenstoffbasis kann vollständig bestehen aus einem ersten Kohlenstoffmaterial oder sie kann ein erstes Kohlenstoffmaterial und ein oder mehrere andere (weitere) Materialien umfassen, die beispielsweise vorhanden sein können, um die Konosionsrate des ersten Kohlenstoffmaterials zu fördern, oder um als Bindemittel zu fungieren. Das eine oder die mehreren anderen (weiteren) Materialien, die in der ersten Komponente auf Kohlenstoffbasis vorhanden sein können, umfassen z. B polymere Materialien, beispielsweise einen Protonenleitenden Polymerelektrolyten wie Nafion, oder ein Protonen nicht leitendes Polymer, wie z. B PTFE. Die erste Komponente auf Kohlenstoffbasis, die in der Anodenstuktw vorliegt (sei es nun nur das erste Kohlenstoffinaterial oder das erste Kohlenstoffmaterial plus ein oder mehrere weitere Materialien) zeigt nur eine geringe oder keine Beständigkeit gegen Konosion und deshalb wird dann, wenn die erste Komponente auf Kohlenstoffbasis in einer elektrochemischen Zelle verwendet wird, in der ein Zeitraum der Zellenumpolung aufgetreten ist, die erste Komponente auf Kohlenstoffbasis bevorzugt gegenüber einem anderen Kohlenstoff, der in der Anodenstruktur ebenfalls vorhanden ist, wie z. B einem Kohlenstoffträger für den Elektrokatalysator, konodiert. Das mit anderen Worten, die erste Komponente auf Kohlenstoffbasis wirkt als Opferungs-Kohlenstoffkomponente. Dadurch wird jeder weitere Kohlenstoff, der in der Anode vorhanden ist, gegen Konosion geschützt und behält somit seine erwünschte Funktion, wenn die Zelle in den normalen Betrieb zurückkehrt. Dadurch wird beispielsweise verhindert, dass der Ruß in dem Elektrokatalysator-Kohlenstoffträger und der Kohlenstoff in der Gasdiffusionsschicht korrodieren. Infolgedessen werden der Anoden-Elektrokatalysator und die Anoden-Gasdiffusionsschicht gegen die Einflüsse einer Zellenumpolung geschützt, sodass die Zelle funktionieren kann, ohne dass sie einen signifikanten irreversiblen Leistungsabfall erlitten hat, wenn die Zelle wieder zu der normalen Brennstoffzellenfunktion zurückkehrt, nachdem in der Zelle eine Zellenumpolung aufgetreten ist. Um die Konosionsrate des ersten Kohlenstoffmaterials zu fördern, das in der ersten Komponente auf Kohlenstoffbasis verwendet wird, kann das erste Kohlenstoffmaterial mit einer geeigneten Form des Protonen-leitenden Membranelektrolyten vorbehandelt werden, bevor es der Anodenstruktur einverleibt wird. Durch Imprägnieren des ersten Kohlenstoffmaterials mit einem Protonen-leitenden Membran-Elektrolyten wird die Konosionsrate der ersten Komponente auf Kohlenstoffbasis gefördert durch Bereitstellung eines wirksamen Leiterweges für die Protonen, die bei der Kohlenstoffkorrosionsreaktion gebildet werden, zu der Membran der MEA.

[0017] Außerdem ermöglicht es die erste Komponente auf Kohlenstofibasis der Membran und der Katalysatorschicht in der MEA zu funktionieren, ohne dass ein signifikanter ineversibler Leistungsabfall aufgetreten ist, wenn die Zelle in den normalen Brennstoffzellenbetrieb zurückkehrt, nachdem eine Zellenumpolung aufgetreten ist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Konosion der ersten Komponente auf Kohlenstoffbasis die Aufrechterhaltung der Stromdichte an der weniger negativen Zellenspannung unterstützt entsprechend einem weniger positiven Anodenpotential. Bei weniger positiven Anodenpotentialen ist die Antriebskraft für eine irreversible Schädigung der Membran und der Katalysatorschichten vermindert.

[0018] Als allgemeine Regel gilt, dass die Konosionsbeständigkeit von Kohlenstoffen in Beziehung steht zum Grad der graphitischen Natur innerhalb der Struktur. Je graphitischer die Struktur des Kohlenstoffs ist, umso beständiger ist der Kohlenstoff gegen Konosion. Die in Brennstoffzellen in der Regel verwendeten Ruße, entweder als Elektrokatalysator-Träger oder in der Gasdiffusionsschicht, haben daher die Neigung, solche zu sein, die stärker graphitisch in ihrer Natur sind, wenn die Umgebung, insbesondere an der Kathode, stark oxidierend ist. Es wird empfohlen, das erste Kohlenstoffmaterial aus der Gruppe von Kohlenstoffen auszuwählen, die viel weniger graphitisch sind, d. h. viel stärker amorph sind als die in einer Brennstoffzelle verwendeten typischen Kohlenstoffmaterialien. Eine Messung, die vorgenommen werden kann als Hinweis auf die Konosionsbeständigkeit von Kohlenstoff ist die unter Verwendung von Stickstoff durchgeführte Messung der BET-Oberflächengröße, da diese die Mikroporosität anzeigt und eine Mesoporosität üblicherweise in amorphen Kohlenstoffstrukturen zu finden ist. Beispielsweise sind Vulcan XC72R, Shawinigan und graphitiertes Vulcan XC72R typische halbgraphitische/graphitische Ruße, die in Brennstoffzellen verwendet werden. Vulcan XC72R hat eine Oberflächengröße von 228 m^2/g. Dies steht im Gegensatz zu einer Oberflächengröße von 86 m^2/g für graphitiertes Vulcan XC72R. Die viel geringere Oberflächengröße als Ergebnisse des Graphitierungsverfahrens gibt den Verlust an mehr amorpher Mikroporosität in Vulcan XC72R wieder. Die Mikroporosität wird üblicherweise definiert als die Oberflächengröße, die in den Poren mit einem Durchmesser von weniger als 2 nm enthalten ist. Shawinigan weist eine Oberflächengröße von 55 m^2/g auf und die BET-Analyse zeigt einen niedrigen Wert der Kohlenstoff-Mikroporosität an, die in diesem Träger für die Konosion zur Verfügung steht. Dies steht im Gegensatz zu der viel höheren BET-Oberflächengröße von beispielsweise Black Pearls 2000 (1536 m2/g), die in diesem Fall einen höheren Grad der Mikroporosität in diesem Ruß, der konodieren kann, anzeigt. Ruße mit BET-Oberflächengrößen von mehr als 350 m^2/g, wie z. B BP2000, könnten als erstes Kohlenstoffmaterial in der ersten Komponente auf Kohlenstoffbasis in der Anodenstruktur der PEMFC verwendet werden.

[0019] Es gibt andere Kohlenstoffe, die ebenfalls

hohe BET-Oberflächengrößen von mehr als 350 m^2/g aufweisen, z. B solche, die als aktivierte Kohlenstoffe klassifiziert werden. Diese Kohlenstoffe werden in der Regel erhalten durch Carbonisierung von pflanzlichem Material (in der Regel Holz, Torf oder Kokosnussschalen), in denen der Kohlenstoff einen allgemein amorphen Charakter hat, und es gibt einen Bereich von möglichen Porengrößen von Mikroporen bis zu größeren Mesoporen und Makroporen. Typische Beispiele für die aktiverten Kohlenstoffe sind solche, die unter dem allgemeinen Handelsnamen Norit (von der Finna Norit Americas Inc., Atlanta, GA, USA) und von der Firma Pica (Pica, 92300 Levallois, Frankreich) hergestellt werden. Diese Kohlenstoffe könnten ebenfalls als erstes Kohlenstoffmaterial in der ersten Komponente auf Kohlenstoffbasis in der Anodenstruktur der PEMFC verwendet werden.

[0020] Ein weiterer Hinweis für die Konosionsbeständigkeit könnte sein der Kohlenstoff-Zwischenschicht-Abstand d_{002}, gemessen mittels Röntgendiffraktogrammen. Synthetischer Graphit (in der Regel reiner Graphit) weist einen Abstand von 3,36 Å auf, verglichen mit 3,45 Å für Vulcan XC72R (graphitiert), 3,50 Å für Shawinigan und 3,64 Å für Vulcan XC72R, wobei die höheren Zwischenschichtabstände die abnehmende graphitische Natur des Kohlenstoffs und die Größenordnung der Abnahme der Konosionsbeständigkeit widerspiegeln. Daher kann ein erstes Kohlenstoffmaterial mit einem Zwischenschicht-Abstand von größer als 3,65 Å geeignet sein für die Verwendung in der erfindungsgemäßen ersten Komponente auf Kohlenstoffbasis. Viele Kohlenstoffe, die eine geringe Konosionsbeständigkeit aufweisen (und deshalb verwendbar sein können in der erfindungsgemäßen ersten Komponente auf Kohlenstoffbasis) sind jedoch amorpher Natur und daher kann keine Zwischenschichtabstandsmessung durchgeführt werden.

[0021] Es ist auch möglich, dass die erste Komponente auf Kohlenstoffbasis ein erstes Kohlenstoffmaterial umfasst, das selbst eine ausreichend hohe Beständigkeit gegen Konosion aufweist, das jedoch in der Weise behandelt wird, beispielsweise durch Beschichten mit einem Protonen-leitenden Elektrolyten, dass die gebildete erste Komponente auf Kohlenstoffbasis als Ganzes eine geringe oder keine Konosionsbeständigkeit aufweist.

[0022] Die Kohlenstoff-Konosionsrate kann bestimmt werden durch geeignete Anwendung des folgenden Verfahrens, das geeignet ist für eine flüssige Säure-Elektrolyt-Brennstoffzelle, beispielsweise eine Phosphorsäure-Brennstoffzelle. Eine vollständige Zelle wird hergestellt durch Einführen einer erfindungsgemäßen Anodenstruktur (die vorher gewogen wird) und einer Referenz-Elektrode (beispielsweise einer dynamischen Wasserstoff-Referenz-Elektrode) in einen flüssigen Elektrolyten. Die Zelle wird liegen gelassen, bis die Testtemperatur erreicht ist (beispielsweise 180°C) und sich die Spannung im offenen Kreislauf (Leerlauf) der Anodenstruktur stabilisiert hat. Die Zelle wird aktiviert und sobald das Potential der in Betrieb befindlichen Elektrode 1 Volt erreicht hat, werden über eine gegebene Zeitspanne Stromablesungen vorgenommen. Die Zelle wird zerlegt (auseinandergenommen) und die Anodenstruktur wird erneut gewogen. Der log (Konosionsstrom) wird gegen log (Zeit) in Form eines Diagramms aufgetragen und auf 100 min extrapoliert. Die Konosionsrate wird ausgedrückt als Strom pro Einheitsgewicht Kohlenstoff (µA/mg C) nach 100 min bei 1 Volt. Die Daten für die Konosionsraten eine Reihe von Kohlenstoffsorten in Phosphorsäure-Brennstoffzellen sind zu finden in "Catalysis Today", 7 (1990), 113–137. Obgleich die jeweiligen Kohlenstoff-Konosionsraten von der jeweiligen Umgebung abhängen, in der die Anodenstruktur angeordnet ist, bleiben die relativen Raten der verschiedenen Kohlenstoffsorten im Wesentlichen gleich.

[0023] Die zweite Kohlenstoffkomponente kann ein Kohlenstoffträger für einen Elektrokatalysator oder eine Kohlenstofffüllung für ein Gasdiffusionssubstrat sein. Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ergibt eine Gasdiffusionsschicht, die eine erste Komponente auf Kohlenstoffbasis umfasst. Die erste Komponente auf Kohlenstoffbasis kann entweder innerhalb der Gasschicht eingebettet sein oder sie kann in Form eines Überzugs auf eine oder beide Oberflächen aufgebracht werden oder eine Mischung von beiden sein. Zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Gasdiffusionsschicht kann die erste Komponente auf Kohlenstoffbasis mit einem Ruß-Füllstoff gemischt werden, der üblicherweise zum Beschichten oder Füllen von Kohlenstoffpapier, Stoff- oder Vliesstoff-Fasergewebe-Substraten verwendet wird, wie sie in der PEMFC eingesetzt werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Anodenstruktur in Form einer Gasdiffusionsschicht. Um die Konosionsrate des in der ersten Komponente auf Kohlenstofibasis verwendeten ersten Kohlenstoffmaterials zu fördern, kann das erste Kohlenstoffmaterial vorbehandelt werden oder die resultierende Anodengas-Diffusionsschicht kann anschließend mit einer geeigneten Form des Protonen-leitenden Membran-Elektrolyten vor der Einarbeitung in die MEA behandelt werden. Das Ruß-Füllmaterial umfasst in der Regel teilchenförmigen Kohlenstoff und ein Polymer, wobei der Kohlenstoff zweckmäßig in Form eines Pulvers vorliegt. Das Kohlenstoff-Pulver kann irgendeines der Materialien sein, die allgemein als Ruß bezeichnet werden, wie z. B Acetylenruße, Ofenruße, Pulver auf Pechkoksbasis und graphitierte Versionen dieser Materialien. Bei dieser Anwendung können zweckmäßig sowohl natürliche als auch synthetische Graphite verwendet werden. Diese Materialien können entweder einzeln oder in Kombination verwendet werden. Der teilchenförmige Kohlenstoff oder die teilchenförmigen Kohlenstoffe in der Füllung werden durch ein oder mehrere Polymere zusammengehalten. Die verwendeten polymeren Materialien tragen zu den wesentlichen Elektrodenstruktur-Eigenschaf-

ten, wie z. B der Porengrößenverteilung, dem Hydrophobie/Hydrophilie-Gleichgewicht und der physikalischen Festigkeit der Gasdiffusionsschicht bei. Zu Beispielen für diese Polymeren gehören Polytetrafluoroethylen (PTFE), fluoriertes Ethylen-Propylen (FEP), Poiyvinylidendifluorid (PVDF), Viton A, Polyethylen, Polypropylen, Ethylen-Propylen. Das bevorzugte Polymer ist PTFE oder FEP.

[0024] Zusätzlich können andere (weitere) Modifizierungsmaterialien und Katalysatormaterialien, die keine Elektrokatalysatoren darstellen, ebenfalls der Rußfüllung zugesetzt werden, wie beispielsweise in WO 00/55933 (Johnson Matthey) beschrieben.

[0025] Außerdem kann die erste Komponente auf Kohlenstoffbasis auf eine Anoden-Gasdiffusionsschicht aufgebracht werden, die vorher mit typischen Kohlenstofffüllmaterialien beschichtet oder gefüllt worden ist. Um die Korrosionsrate des in der ersten Komponente auf Kohlenstofibasis verwendeten ersten Kohlenstoffmaterials zu fördern, kann es mit der geeigneten Form des Protonen-leitenden Membran-Elektrolyten vorbehandelt werden. Es wird empfohlen, dass in der unter Verwendung der resultierenden Anoden-Gasdiffiisionsschicht hergestellte MEA die erste Komponente auf Kohlenstoffbasis innerhalb der Anodenschicht entweder der Katalysatorschicht oder der Anoden-Strömungsfeldplatte gegenüberliegen kann. Bei dieser erfindungsgemäßen Anodenstruktur muss die Anoden-Gasdiffusionsschicht eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit aufweisen, sodass bei der Entfernung der ersten Komponente auf Kohlenstoffbasis während der Zellenumpolung die verbleibende Anodenschicht keine signifikant niedrigere elektrische Leitfähigkeit aufweist. Typische Substrate, die verwendet werden können, sind z. B solche auf Basis von Toray-Kohlefaser-Papier und Zoltek PWB-3-Kohlenstoff-Gewebe, die ohne einen Kohlenstoff-Überzug oder eine Kohlenstoff-Füllung in der Ebene spezifische elektrische Widerstände von kleiner als 0,15 Ohm . cm aufweisen.

[0026] Eine zweite Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ergibt eine Gasdiffusionselektrode, die eine erste Komponente auf Kohlenstoffbasis umfasst. Die erste Komponente auf Kohlenstoffbasis kann mit einer Elektrokatalysator-Komponente und einem polymeren Material gemischt werden und die beiden können auf eine Gasdiffusionsschicht aufgebracht werden in Form einer einzelnen Mischungsschicht oder die erste Komponente auf Kohlenstoffbasis und die Elektrokatalysator-Komponente können als getrennte Schichten aufgebracht werden, wobei in jede getrennte Schicht außerdem ein polymeres Material eingearbeitet wird. Alternativ kann eine Kombination von getrennten Schichten und Mischungsschichten verwendet werden. Das polymere Material kann eine lösliche Form des Protonen-leitenden Membran-Elektrolyten sein oder es kann irgendein Material aus einem breiten Bereich von polymeren Materialien sein, die verwendet werden, um zu den Struktur- und Diffusions-Eigenschaften beizutragen. Zu Beispielen für diese Polymeren gehören gehören Polytetrafluoroethylen (PTFE), fluoriertes Ethylen-Propylen (FEP), Polyvinylidendifluorid (PVDF), Viton A, Polyethylen, Polypropylen, Ethylen-Propylen. Das bevorzugte Polymer ist PTFE oder FEP. Um die Konosionsrate des in der ersten Komponente auf Kohlenstoffbasis verwendeten ersten Kohlenstoffmaterials zu fördern, kann das erste Kohlenstoffmaterial mit einer geeigneten Form des Protonen-leitenden Membran-Elektrolyten vorbehandelt werden, bevor es der Anoden-Elektrokatalysator-Mischung einverleibt wird.

[0027] Die Mischung aus der ersten Komponente auf Kohlenstoffbasis und dem Anoden-Elektrokatalysator kann auf dem typischen Bereich von Gasdiffusionsschichten abgeschieden werden, die in PEMFCs verwendet werden, zur Herstellung der erfindungsgemäßen Anodenstruktur in Form einer Gasdiffusionelektrode.

[0028] Typische Anoden-Elektrokatalysatoren, die in der PEMFC verwendet werden, können beispielsweise sein ein Edelmetall oder ein Übergangsmetall als Metall oder als Metalloxid, entweder ohne Träger oder in einer dispergierten Form auf einen Kohlenstoff-Träger aufgebracht; ein organischer Komplex in Form eines feinteiligen Pulvers oder einer Faser mit einer großen Oberflächengröße oder einer Kombination dieser Optionen. Ein Beispiel für ein geeignetes Elektrokatalysator-Material ist in EP 0 731 520 beschrieben. Besonders geeignete Elektrokatalysatoren sind nicht-geträgertes Platinum (Pt) oder Legierungen oder Mischungen von Platin/Ruthenium (PtRu) und Pt oder PtRu auf einem Kohlenstoff-Träger. Der PtRu-Elektrokatalysator weist einen höheren Grad der Toleranzen gegenüber CO und CO_2 auf, wenn diese in dem Brennstoffstrom vorhanden sind, als Pt-Elektrocatalysatoren.

[0029] Spezifische Beispiele dieser Ausführungsform können nach dem nachstehend beschrieben Verfahren hergestellt werden.

[0030] Eine dritte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist eine mit einem Katalysator beschichtete Membran, die eine erste Komponente auf Kohlenstoffbasis umfasst. Die erste erste Komponente auf Kohlenstoffbasis kann mit einer Elektrokatalysator-Komponente und einem polymeren Material gemischt werden und die beiden können auf einen Membran-Elektrolyten in Form einer einzelnen Mischungsschicht aufgebracht werden oder die erste Komponente auf Kohlenstoffbasis und die Elektrokatalysator-Komponente können in Form von getrennten Schichten aufgebracht werden, wobei jede getrennte Schicht auch ein polymeres Material enthält. Alternativ kann eine Kombination von getrennten Schichten und Mischungsschichten verwendet werden. Das polymere Material kann eine lösliche Form des Protonen-leitenden Membran-Elektrolyten sein oder es kann irgendeines aus einem breiten Bereich von polymeren Materialien sein, die verwendet werden, um zu den Struktur- und Diffusions-Eigenschaf-

ten beizutragen. Zu Beispielen für diese Polymeren gehören Polytetrafluoroethylen (PTFE), fluoriertes Ethylen-Propylen (FEP), Polyvinylidendifluorid (PVDF), Viton A, Polyethylen, Polypropylen, Ethylen-Propylen. Das bevorzugte Polymer ist PTFE oder FEP. Um die Konosionsrate des Kohlenstoffs in der ersten Kohlenstoff-Komponente zu fördern, kann der Kohlenstoff mit einer geeigneten Form des Protonen-leitenden Membran-Elektrolyten vorbehandelt werden, bevor er der Anoden-Elektrokatalysator-Mischung einverleibt wird.

[0031] Die Mischung aus der ersten Komponente auf Kohlenstoffbasis und dem Anoden-Elektrokatalysator kann auf dem festen Membran-Elektrolyten abgeschieden werden unter Bildung der Anodenstruktur der Erfindung in Form einer Katalysator-beschichteten Membran. Durch anschließendes Pressen der Anode und der Kathoden-Katalysator-beschichteten Membran zu den typischen Gasdiffusionsschichten, die in den PEMFCs verwendet werden, oder durch Warmpressen der Anoden- und Kathoden-Katalysator-beschichteten Gasdiffusionsschichten zu dem festen Protonen-leitenden Membran-Elektrolyten erhält man die vollständige MEA.

[0032] Typische Anodenelektrokatalysatoren, die in der PEMFC verwendet werden, sind vorstehend beschrieben.

[0033] Die Protonen-leitenden Polymeren, die für die erfindungsgemäße Verwendung in jeder der Ausführungsformen geeignet sind, können umfassen, ohne dass jedoch die Erfindung darauf beschränkt ist:

1) Polymere, die Strukturen aufweisen mit einer im Wesentlichen fluorierten Kohlenstoffkette, die gegebenenfalls daran gebundene Seitenketten aufweist, die im Wesentlichen fluoriert sind. Diese Polymeren enthalten Sulfonsäuregruppen oder Derivate von Sulfonsäuregruppen, Carbonsäuregruppen oder Derivate von Carbonsäuregruppen, Phosphonsäuregruppen oder Derivate von Phosphonsäuregruppen, Phosphorsäuregruppen oder Derivate von Phosphorsäuregruppen und/oder Mischungen dieser Gruppen. Zu perfluorierten Polymeren gehören Nafion® , Flemion® und Aciplex®, die im Handel erhältlich sind von der Firma E. I. DuPont de Nemours (US-Patente 3 282 875; 4 329 435; 4 330 654; 4 358 545; 4 417 969; 4 610 762; 4 433 082 und 5 094 995), von den Firmen Asahi Glass KK und Asahi Chemical Industry. Zu anderen (weiteren) Polymeren gehören diejenigen, die beschrieben sind in dem US-Patent 5 595 676 (Imperial Chemical Industries plc) und in dem US-Patent 4 940 525 (Dow Chemical Co.).

2) Perfluorierte oder teilweise fluorierte Polymere, die aromatische Ringe enthalten, z. B solche, wie sie beschrieben sind in WO 95/08581, WO 95/08581 und WO 97/25 369 (Ballard Power Systems), die funktionalisiert worden sind mit SO_3H, PO_2H_2, PO_3H_2, $CH_2PO_3H_2$, COOH, OSO_3H, OPO2H_2, OPO_3H_2. Dazu gehören auch mit Hilfe von Strahlung oder chemisch bepfropfte perfluorierte Polymere, in denen eine perfluorierte Kohlenstoffkette, z. B PTFE, fluorierte Ethylen-Propylen (FEP)-, Tetrafluoroethylen-Ethylen (ETFE)-Copolymere, Tetrafluoroethylen-Perfluoroalkoxy (PFA)-Copolymere, Poly(vinylfluorid) (PVF) und Poly(vinylidenfluorid) (PVDF) aktiviert worden ist durch Bestrahlung oder chemische Initiierung in Gegenwart eines Monomers wie Styrol, das so funktionalisiert werden kann, dass es eine Ionenaustauschgruppe enthält.

3) Fluorierte Polymere, z. B solche, wie sie beschrieben sind in EP 0 331 321 und EP 0 345 964 (Imperial Chemical Industries plc), die eine Polymerkette mit seitenständigen gesättigten cyclischen Gruppen enthalten, in denen mindestens eine Ionenaustauschgruppe über die cyclische Gruppe an die Polymerkette gebunden ist.

4) Aromatische Polymere, z. B solche, wie sie beschrieben sind in EP 0 574 791 und in dem US-Patent 5 438 082 (Hoechst AG), z. B sulfoniertes Polyaryletherketon, außerdem aromatische Polymere, z. B Polyethersulfone, die chemisch bepfropft sein können mit einem Polymer mit einer Innenaustausch-Funktionalität, z. B solche, wie sie beschrieben sind in WO 94/16 002 (Allied Signal Inc.).

5) Nicht-fluorierte Polymere, z. B solche, wie sie beschrieben sind in dem US-Patent 5 468 574 (Dais Corporation), z. B Kohlenwasserstoffe wie StyroU(Ethylenbutylen)/Styrol-, StyroU(Ethylen-propylen)/Styrol- und AcrylnitriUButadien/Styrol-Co- und Terpolymere, in denen die Styrol-Komponenten funktionalisiert sind mit Sulfonat-, Phosphorsäure- und/oder Phosphonsäuregruppen.

6) Stickstoff enthaltende Polymere, z. B solche, wie sie beschrieben sind in dem US-Patent 5 599 639 (Hoechst Celanese Corporation), z. B Polybenzimidazol-alkylsulfonsäure und Polybenzimidazol-alkyl- oder -aryl-phosphonat.

7) Jedes der oben genannten Polymeren, in denen die Ionenaustauschgruppe ersetzt ist durch eine Sulfonylchlorid (SO_2Cl)- oder Sulfonylfluorid (SO_2F)-Gruppe, welche die Polymeren in der Schmelze verarbeitbar macht. Die Sulfonylfluorid-Polymeren können einen Teil der Vorläufer für die Ionenaustauschmembran bilden oder sie können erhalten werden durch anschließende Modifizierung der Ionenaustauschmembran. Die Sulfonylhalogenid-Reste können unter Anwendung konventioneller Verfahren, beispielsweise durch Hydrolyse, in eine Sulfonsäure umgewandelt werden.

[0034] In der direkten Methanol-Brennstoffzelle (DMFC) wird während des normalen Brennstoffzellenbetriebs Methanol an der Anode oxidiert:

$$CH_3OH + H_2O = CO_2 + 6H^+ + 6e'$$

[0035] Eine Verarmung an Brennstoff kann auch ein spezielles Problem bei der mit Methanol betriebenen DMFC darstellen. Das Methanol kann durch signifikante Mengen Wasser, die in der wässrigen Methanol-Brennstoffmischung vorhanden sind, und durch das Kohlendioxidgas, das durch die elektrolytische Oxidation des Methanols gebildet wird, von den Elektrokatalysator-Stellen ferngehalten werden. Infolgedessen können die Probleme einer Zellenumpolung, die auf eine Brennstoffverarmung in der Anodenstruktur zurückgeht, die identisch mit denjenigen sind, wie sie für die mit H_2 betriebenen PEMFC beschrieben sind, ein Problem in der DMFC sein. Die Verwendung einer ersten Komponente auf Kohlenstoffbasis in der Anodenstruktur der DMFC stellt einen Vorteil dar. Ebenso wie in der mit H_2 betriebenen PEMFC schützt sie die vitalen Kohlenstoffkomponenten in der Anode vor Konosion, indem sie eine bevorzugte Konosion bewirkt, und sie schützt die Membran und die Katalysatorschichten gegen eine übermäßige Dehydratation und eine ineversible Beschädigung, indem sie die Aufrechterhaltung der Stromdichte bei weniger positiven Anoden-Potentialen unterstützt. Die Verwendung einer ersten Komponente auf Kohlenstoffbasis in der Anodenstruktur der DMFC ermöglicht der MEA ein Leistungsvermögen, das nicht signifikant vermindert ist nach dem Auftreten einer Zellenumpolung. Das Problem der Kohlenstoffkonosion in der direkten Methanol-Brennstoffzelle ist jedoch wahrscheinlich nicht so groß wie das Problem in der H_2-Brennstoffzelle wegen der erhöhten Wassermenge an der Anode und daher sollte ein eventueller Zellen-Umkehrstrom bei den Elektrolysereaktionen verbraucht werden.

[0036] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Endung ist eine MEA, die eine erfmdungsgemäße Anodenstruktur umfasst.

[0037] Ein noch weiterer Aspekt der Erfindung ist eine Brennstoffzelle, die eine erfindungsgemäße MEA umfasst. Ein anderer Aspekt ist eine Brennstoffzelle, die eine erfindungsgemäße Anodenstruktur umfasst.

[0038] Obgleich die erfindungsgemäßen Anodenstrukturen vorstehend für die Verwendung in festen Polymer-Brennstoffzellen, beispielsweise den Protonenaustausch-Membran- und direkten Methanol-Brennstoffzellen beschrieben worden sind, ist es klar, dass sie auch für andere Brennstoffzellen geeignet sind. In diesem Sinne bezieht sich der Ausdruck "Brennstoffzellen" auf jede Brennstoffzelle, die eine Betriebstemperatur unterhalb etwa 250°C hat. Die erfindungsgemäßen Anodenstrukturen sind bevorzugt für saure Elektrolyt-Brennstoffzellen, bei denen es sich um Brennstoffzellen handelt, die einen flüssigen oder festen Säure-Elektrolyten, wie z. B Phosphorsäure, enthalten, für feste Polymer-Elektrolyt- und direkte Methanol-Brennstoffzellen. Die erfindungsgemäßen Anodenstrukturen sind insbesondere bevorzugt für feste Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen.

[0039] Spezifische Beispiele für eine erfindungsgemäßen Gasdiffusionsschicht (gemäß der zweiten Ausführungsform) können wie nachstehend angegeben hergestellt werden.

[0040] Eine teilchenförmige Katalysatorkomponente, die eine erste Komponente auf Kohlenstoffbasis enthält, wird bereitgestellt durch Dispergieren von 30 Gew.-Teilen eines Rußes mit einer großen spezifischen Oberfläche (als erste Komponente auf Kohlenstoffbasis, bei der es sich handeln kann um Black Pearls 2000 oder PICACTIF CSO-D, beide erhältlich von der Firma Cabot Carbon Ltd., Stanlow, South Winal, UK, oder um Norit A Supra, erhältlich von der Firma Norit Americas Inc., Atlanta, USA) und 100 Gew.-Teilen eines Katalysators nüt 20 Gew.% Platinum, 10 Gew.% Ruthenium, aufgebracht auf einen Träger aus Cabot Vulcan XC72R (von der Finria Johnson Matthey Inc, New Jersey, USA) in 1200 Teilen entmineralisiertem Wasser. Dazu werden 10 Gew.-Teile Polytetrafluoroethylen (PTFE) in Form einer Dispersion in Wasser (ICI Fluon GP1, 64 gew.%ige Feststoffsuspension) zugegeben und die Mischung wird erhitzt und gerührt, um die PTFE-Teilchen in die Kohlenstoff-Katalysatormaterialien einzuarbeiten. Die Aufschlämmung wird filtriert, um überschüssiges Wasser zu entfernen, und sie wird erneut dispergiert in einer 2%igen Methylcellulose-Lösung unter Verwendung eines Mischers mit hoher Scherwirkung zur Herstellung einer glatten Mischung.

[0041] Die Anodenelektrode kann hergestellt werden durch Aufbringen einer Schicht aus der vorstehend beschriebenen Kohlenstoff/Katalysator-Aufschlämmung auf ein vorher mit Teflon beschichtetes (18 Gew.% ICI Fluon GP1) steifes elektrisch leitendes Kohlefaser-Papiersubstrat (Toray TGP-H-090, erhältlich von der Firma Toray Industries Inc, Tokyo, Japan) mit einer Elektroden-Platinbeladung von 0,4 mg/cm^2 der geometrischen Elektrodenfläche. Die getrocknete Elektrode wird an der Luft auf 375°C erhitzt, um das PTFE zu sintern.

[0042] Auf die Oberfläche der Katalysatorschicht wird eine Lösung von Perfluorosulfonsäure in wässriger Form aufgebracht, wie in EP 0 731 520 beschrieben, um eine Protonen-leitende Grenzfläche gegenüber dem Elektrokatalysator zu erzeugen und um als Wasseneservoir für den Kohlenstoff-Konosionsprozess zu dienen.

[0043] Eine so hergestellte Elektrode kann die Anode einer MEA bilden. Die Kathode kann eine solche eines mehr konventionellen Typs sein, wie er derzeit in großem Umfang in der PEMFC verwendet wird. Diese umfasst ein konventionelles, vorher mit Teflon beschichtetes steifes elektrisch leitendes Kohlefaser-Papiersubstrat (Toray TGP-H-090, erhältlich von der Firma Toray Industries Inc, Tokyo, Japan), auf das eine Schicht aus einem Katalysator mir 40 Gew.% Platin, aufgebracht auf einen Träger aus Cabot Vulcan XC72R (von der Firma Johnson Matthey Inc, New Jersey, USA) nüt einer Elektroden-Platinbeladung von 0,6 mg/cm2 der geometrischen Anodenfläche aufgebracht ist. Das Katalysatorschicht-Mate-

rial wird hergestellt durch Dispergieren von 100 Gew.-Teilen eines Katalysators nüt 40 Gew.-% Platin, aufgebracht auf einen Träger aus Ruß (Johnson Matthey High-Spec 4000) in 30 Gew.-Teilen einer 9,5%igen Dispersion von Nafion EW 1100 (E. I. DuPont De Nemours & Co.) in Wasser, hergestellt nach Verfahren, wie sie in EPA 731 520 beschrieben sind. Der teilchenförmige Katalysator wird dispergiert unter Verwendung eines Mischers mit hoher Scherwirkung zur Herstellung einer glatten Mischung und dann auf das Kathodensubstrat aufgebrachte. Die vollständige MEA wird hergestellt durch Binden der Anoden- und Kathodenelektroden (wobei die Fläche der Elektrode, welche die Platinkatalysator-Komponente enthält, an die Membran angrenzt) an eine Nafion 112-Membran (geliefert von der Firma E. I. DuPont De Nemours, Fayetteville, NC, USA).

[0044] Die so hergestellte MEA kann in einer Zellen-Umpolungs- bzw. -Spannungsumkehr-Situation nach dem folgenden Verfahren getestet werden. Die MEA wird vor der Spannungsumkehr konditioniert durch übliches Betreiben derselben bei einer Stromdichte von etwa 0,5 A/cm^2 und einer Temperatur von etwa 75°C. Als Brennstoff kann angefeuchteter Wasserstoff verwendet werden und als Oxidationsmittel kann angefeuchtete Luft verwendet werden, beide bei einem Druck von 200 kPa. Die Stöchiometrie der Reaktanten (d. h. das Verhältnis zwischen dem Reaktanten, der dem bei der Erzeugung von Elektrizität verbrauchten Reaktanten zugeführt wird) kann 1,5 und 2 für die Wasserstoff-Reaktanten bzw. Sauerstoff-haltigen Luft-Reaktanten betragen. Es wird die Output-Zellenspannung als Funktion der Stromdichte (Polarisationsdaten) bestimmt. Danach wird jede Zelle einem Spannungsumkehrtest unterzogen durch Einströmenlassen von angefeuchtetem Stickstoff über die Anode (anstelle von Brennstoff), während ein Strom von 10A durch die Zelle gedrückt wird für eine Zeitspanne, die lang genug ist, um eine gewisse Schädigung einer konventionellen Anode herbeizuführen, ohne eine übermäßige Schädigung zu verursachen, die mit großen Anstiegen des Anodenpotentials verbunden ist (23 min wurden als geeignete Zeitspanne gefunden) unter Verwendung einer Gleichstrom-Energiequelle, die mit der Brennstoffzelle verbunden wurde. Während der Spannungsumkehr wurde die Zellenspannung in Abhängigkeit von der Zeit aufgezeichnet. Es wurden die Polarisationsdaten für jede Zelle erhalten, wenn die Zelle einmal zu den normalen stabilisierten Betriebsbedingungen zurückgekehrt waren, um den Einfluss einer einzelnen Umkehrepisode auf das Leistungsverinögen der Zelle zu bestimmen.

[0045] Dann wurde jede Zelle einem zweiten Spannungsumkehrtest bei einem Strom von 10A unterzogen. Diesmal wurde die Umkehrspannung jedoch fünfmal während der Test-Zeitspanne unterbrochen, um den Einfluss einer Mehrzahl von Umpolungen auf die Zelle zu untersuchen. Nach 5-minütigem Betrieb während der Umpolung wurde der Stromkreis fünfmal zyklisch geschlossen und geöffnet (20 s aus und 10 s ein), danach wurde der Strom eingeschaltet gelassen, bis eine gesamte Einschaltzeit von 23 min erreicht war. Nach dem zweiten Umkehrtest wurden Polarisationsmessungen jeder Zelle erhalten.

[0046] Das vorstehend beschriebene Verfahren zur Durchführung eines Zellentests kann nicht nur für die hier beschriebenen drei spezifischen Beispiele angewendet werden, sondern für beliebige Beispiele, die innerhalb des Bereiches der vorliegenden Erfindung liegen. Außerdem gehört es, obgleich die vorstehend beschriebenen Beispiele sich auf eine erfindungsgemäße Gasdiffusionsschicht beziehen, zu dem Fachwissen des Fachmannes auf diesem Gebiet, das Verfahren zu modifizieren für die Anwendung auf ein erfindungsgemäßes Gasdiffusionssubstrat oder einer erfindungsgemäßen, mit einem Katalysator beschichteten Membran. Obgleich vorstehend spezielle Elemente, Ausführungsformen und Anwendungen der vorliegenden Erfindung dargestellt und beschrieben worden sind, ist es selbstverständlich, dass die Erfindung darauf nicht beschränkt ist, da vom Fachmann auf diesem Gebiet ohne weiteres Modifikationen vorgenommen werden können, insbesondere unter Berücksichtigung der weiter oben angegebenen Lehren, ohne dass dadurch der Bereich der vorliegenden Erfindung verlassen wird.

Patentansprüche

1. Anodenstruktur für eine Brennstoffzelle, die eine Betriebstemperatur unterhalb etwa 250°C aufweist, wobei die Anodenstruktur umfasst ein Substrat, eine erste Komponente auf Kohlenstoffbasis, die ein erstes Kohlenstoffinaterialumfasst, und eine zweite Kohlenstoffkomponente, **dadurch gekennzeichnet**, dass die erste Komponente auf Kohlenstoffbasis nicht einen Träger für einen Elektrokatalysator darstellt und eine geringe oder keine Beständigkeit gegen Konosion aufweist, und dass die zweite Kohlenstoffkomponente wesentlich beständiger gegen Korrosion ist als die erste Komponente auf Kohlenstoffbasis.

2. Anodenstruktur nach Anspruch 1, bei der es sich um eine Anodenstruktur für eine Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle (PEMFC) handelt.

3. Anodenstruktur nach irgendeinem vorhergehenden Anspruch, in der das erste Kohlenstoffniaterial eine BET-Oberflächengröße von ≥ 350 m^2/g aufweist.

4. Anodenstruktur nach irgendeinem vorhergehenden Anspruch, in der das Substrat eine Gasdiffusionsschicht ist.

5. Anodenstruktur nach Anspruch 4, in der die erste Komponente auf Kohlenstoffbasis auf eine Gasdiffusionsschicht aufgebracht ist oder in die Gas-

diffusionsschicht eingearbeitet ist.

6. Anodenstruktur nach Anspruch 4, in der die erste Komponente auf Kohlenstoffbasis und die zweite Kohlenstofflcomponente miteinander gemischt und anschließend auf die Gasdiffusionsschicht aufgebracht worden sind. 7. Anodenstruktur nach Anspruch 4, in der die erste Komponente auf Kohlenstoffbasis und die zweite Kohlenstofflcomponente in Form von getrennten Schichten auf die Gasdiffiisionsschicht aufgebracht sind.

7. Anodenstruktur nach einem der Ansprüche 1 bis 3, in der das Substrat ein fester Membranelektrolyt ist.

8. Anodenstruktur nach Anspruch 8, in der die erste Komponente auf Kohlenstoffbasis und die zweite Kohlenstoffkomponente in Form von getrennten Schichten auf den festen Membranelektrolyten aufgebracht sind.

9. Anodenstruktur nach Anspruch 8, in der die erste Komponente auf Kohlenstoffbasis und die zweite Kohlenstoffkomponente miteinander gemischt und anschließend auf den festen Membranelektrolyten aufgebracht worden sind.

10. Anodenstruktur nach irgendeinem vorhergehenden Anspruch, in der die zweite Kohlenstoffkomponente als Träger für ein Elektrokatalysatormaterial dient.

11. Anodenstruktur nach einem der Ansprüche 4 bis 7, in der die zweite Kohlenstoffkomponente eine Kohlenstoff-Füllung für die Gasdiffusionsschicht ist.

12. Membranelektroden-Anordnung, die eine Anodenstruktur nach einem der vorhergehenden Ansprüche umfasst, wobei die MEA im Wesentlichen tolerant gegenüber einer Zellenumpolung (Spannungsumkehr) ist.

13. Brennstoffzelle, die eine MEA nach Anspruch 13 umfasst.

14. Brennstoffzelle, die eine Anodenstruktur nach einem der Ansprüche 1 bis 12 umfasst.

15. Verfahren zur Erhöhung der Toleranz einer Brennstoffzelle gegen Zellenumpolung (Spannungsumkehr), wobei das Verfahren umfasst die Einarbeitung einer Anodenstruktur nach einem der Ansprüche 1 bis 12 in die Brennstoffzelle.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen