

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. Oktober 2002 (17.10.2002)

PCT

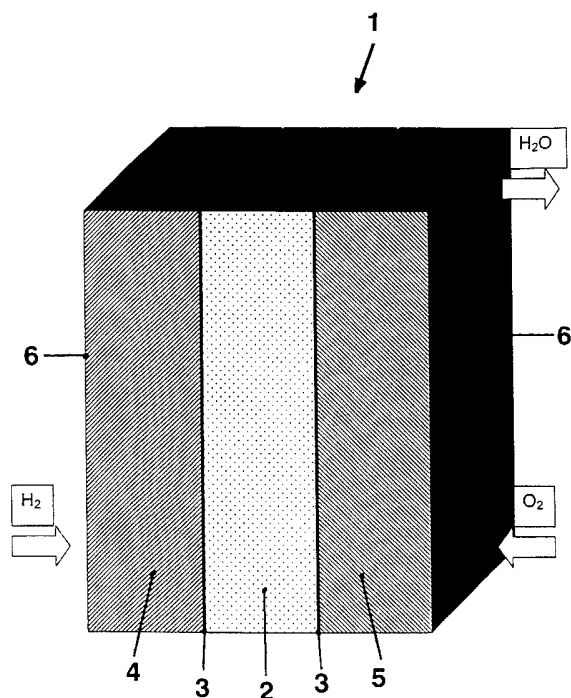
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/082562 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **H01M** (71) **Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **INTECH THÜRINGEN GMBH** [DE/DE]; Eisenacher Landstr. 70, 99880 Waltershausen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/00648
- (22) Internationales Anmeldedatum: 22. Februar 2002 (22.02.2002) (72) **Erfinder; und**
(75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **SCHMAUDER, Hans-Peter** [DE/DE]; Anna-Siemsen-Strasse 59, 07745 Jena (DE). **SCHUNK, Werner** [DE/DE]; Galettistr. 2, 99867 Gotha (DE). **BRUDER, Michael** [DE/DE]; Am Knill 65, 22147 Hamburg (DE). **HEIBER, Uwe** [DE/DE]; Johannes-Itten-Strasse 30, 99085 Erfurt (DE). **KRAUSE, Karl-Heinz** [DE/DE]; Berbisdorfer Kirchweg 12, 09123 Chemnitz (DE). **MERKMANN, Gerhard** [DE/DE]; Romillystr. 15, 99867 Gotha (DE).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
101 16 913.2 5. April 2001 (05.04.2001) DE
101 53 287.3 29. Oktober 2001 (29.10.2001) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: FUEL CELL

(54) Bezeichnung: BRENNSTOFFZELLE



(57) **Abstract:** The invention relates to a fuel cell (1) comprising at least the following parts: a proton-conducting membrane (2) serving as an electrolyte; catalyst layers (3), which cover the membrane (2) on both sides; gas permeable electrodes provided in the form of an anode (4) and cathode (5), which rest on the outwardly pointing surface of the catalyst layers (3); electrically conductive plates (6), which contact the electrodes in an electrically conductive manner while being located at small distances from one another, and which, together with the electrodes, delimit gas-conducting channels, and; gas connections for supplying hydrogen (H₂) on one side and oxygen (O₂) on the other. The inventive fuel cell (1) is characterized in that the membrane (2) is a hybrid membrane comprising a matrix into which a channel-forming protein is mixed. The invention also relates to advantageous variants of the membrane (2) in which the matrix, for example, contains a molecular sieve/protein adduct.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft eine Brennstoffzelle (1), umfassend wenigstens folgende Bauteile: eine protonenleitende Membran (2) als Elektrolyt; Katalysatorschichten (3), die beiderseits die Membran (2) überdecken; gasdurchlässige Elektroden in Form einer Anode (4) und Kathode (5), die an der nach aussen weisenden Oberfläche der Katalysatorschichten (3) anliegen; elektrisch leitfähige Platten (6), welche die Elektroden in dicht benachbarten Abständen elektrisch

leitend berühren und gemeinsam mit den Elektroden gasführende Kanäle begrenzen; sowie Gasanschlüsse für die Zufuhr von Wasserstoff (H₂) einerseits und Sauerstoff (O₂) andererseits. Die Erfindungsgemässe Brennstoffzelle (1) zeichnet sich dadurch aus, dass die Membran (2) eine Hybridmembran ist, umfassend eine Matrix, in die ein kanalbildendes Protein eingemischt ist. Desweiteren werden vorteilhafte Varianten der Membran (2) vorgestellt, indem beispielsweise die Matrix ein Molekularsieb/Protein-Addukt enthält.

WO 02/082562 A2



(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BR, CA, CN, CZ, HU, IN, JP, KR, MX, PL, RU, SK, UA, US, ZA.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

- 1 -

Brennstoffzelle

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Brennstoffzelle, umfassend wenigstens folgende Bauteile:

- eine protonenleitende Membran als Elektrolyt;
- Katalysatorschichten, die beiderseits die Membran überdecken;
- gasdurchlässige Elektroden in Form einer Anode und Kathode, die an der nach außen weisenden Oberfläche der Katalysatorschichten anliegen;
- elektrisch leitfähige Platten, welche die Elektroden in dicht benachbarten Abständen elektrisch leitend berühren und gemeinsam mit den Elektroden gasführende Kanäle begrenzen; sowie
- Gasanschlüsse für die Zufuhr von Wasserstoff einerseits und Sauerstoff andererseits.

Eine gattungsgemäße Brennstoffzelle wird beispielsweise in folgenden Druckschriften ausführlich beschrieben, nämlich DE-A-36 40 108, DE-A-195 44 323, WO-A-94/09519, US-A-5 292 600 und in „Spektrum der Wissenschaft“ (Juli 1995), Seiten 92 bis 98.

Brennstoffzellen sind elektrochemische Energieumwandler und vergleichbar mit Batteriesystemen, die gespeicherte chemische Energie in Strom umwandeln. Im Gegensatz zu den heutigen konventionellen Stromerzeugern erfolgt die Stromerzeugung in einer Brennstoffzelle ohne den Umweg über die Wärmeerzeugung.

Herzstück der Brennstoffzelle ist die Membran, die nur für Wasserstoff-Ionen (Protonen) durchlässig sein darf. Auf der einen Seite strömt Wasserstoff an Katalysatoren (z.B. Platin-Katalysatoren) vorbei und wird dabei in Protonen und Elektronen gespalten, auf der anderen Luft oder reiner Sauerstoff. Die Protonen treten durch die Membran und

- 2 -

vereinigen sich zusammen mit den als Nutzstrom fungierenden Elektronen mit dem Sauerstoff zu Wasser, das als einziger Abfallstoff übrigbleibt. Mit anderen Worten: Der Wasserstoff gibt die Elektronen an der einen Elektrode ab, der Sauerstoff übernimmt sie an der anderen Elektrode.

Derzeit werden Kunststoffmembranen in Brennstoffzellen eingesetzt. Die diesbezüglichen Werkstoffe sind insbesondere Polysulfone (DE-A-198 09 119), thermoplastische Polyetherketone und Polytetrafluorethylen mit sulfonischen Perfluorvinylether-Seitenketten (Nafion 117-DuPont).

Trotz verschiedener Lösungsansätze lässt bislang die Protonenleitfähigkeit der Membran zu wünschen übrig, und zwar sowohl unter technischen wie auch wirtschaftlichen Gesichtspunkten. Es ist daher verständlich, dass insbesondere in die Werkstofftechnologie der Membran viel Aufwand gesteckt wird.

Mit der erfindungsgemäßen Brennstoffzelle unter Verwendung einer protonenleitenden Hybridmembran, umfassend eine Matrix, in die ein kanalbildendes Protein eingemischt ist, wird ein neuer werkstoffmäßiger Weg beschritten, verbunden mit einer hohen Effizienz der Protonenleitfähigkeit bei gleichzeitig technisch einfacher und kostengünstiger Herstellung.

Eine Hybridmembran ist ein Kombinationssystem aus einem technischen und einem biologischen Material. Das technische Material ist dabei die Matrix, während das kanalbildende Protein (Membranprotein) das biologische Material bildet.

Die Matrix der Membran ist ein Polymerwerkstoff, vorzugsweise ein thermoplastischer Kunststoff, ein Elastomer oder thermoplastisches Elastomer.

Der thermoplastische Kunststoff basiert vorzugsweise auf einem halogenierten und/oder sulfonierten Polyalken, insbesondere wiederum einem halogenierten und/oder sulfonierten Polyethylen.

- 3 -

Alternativ hierzu kann auch ein Elastomer auf der Basis eines Kautschuks mit unpolarem oder polarem Charakter verwendet werden, wobei insbesondere folgende Kautschuktypen zum Einsatz kommen:

- Naturkautschuk (Kurzform: NR)
- Butadien-Kautschuk (Kurzform: BR)
- Ethylen-Propylen-Dien-Mischpolymerisat (Kurzform: EPDM)
- Fluorkautschuk (Kurzform: FKM)
- Chloroprenkautschuk (2-Chlorbutadien-1,3; Kurzform: CR)
- Chlorbutylkautschuk (Kurzform: CIIR)
- Brombutylkautschuk (Kurzform: BIIR)
- Nitrilkautschuk (Kurzform: NBR)
- Acrylatkautschuk (Kurzform: ACM)

Auch thermoplastische Elastomere, insbesondere in Verbindung mit den oben genannten Werkstoffen, sind einsetzbar, wobei der Anteil der thermoplastischen Komponente \geq dem Anteil der Elastomerkomponente ist.

Das Protein als biologisches Material, das bis 100°C, insbesondere bis 130°C, temperaturbeständig sein sollte, umfasst insbesondere folgende Gruppen:

- Gramicidin
- ATPase
- Thioredoxin

Als Proteine können auch Mikroorganismen Verwendung finden, umfassend wiederum insbesondere folgende Gruppen:

- Halobacterium halobium, insbesondere Bacteriorhodopsin
- Micrococcus
- Actinomyces-Bacterium
- Streptomyces-Bacterium
- Hefen

- 4 -

Die Mikroorganismen werden nach dem Wachstum und Einschluss in der Membran abgetötet.

Vorteilhafterweise enthält die Matrix zusätzlich ein Trägermaterial für das Protein, insbesondere ein Molekularsieb mit hohem Kristallwassergehalt, und zwar bei wenigstens 100 Molen Kristallwasser. In diesem Zusammenhang ist insbesondere das Natrium-Aluminium-Silikat der folgenden Formel zu nennen:



Desweiteren ist es von Vorteil, wenn das Molekularsieb im Rahmen einer partiellen Dehydratisierung mit dem Protein beladen ist, und zwar unter Bildung eines Molekularsieb/Protein-Adduktes. Ein Teil des Kristallwassers wird also entfernt und durch das Protein ersetzt. Mit dieser Maßnahme wird die Protonenleitfähigkeit wie auch die Sturkturfestigkeit der Membran erhöht.

Die Hybridmembran kann für eine Niedrigtemperatur-Brennstoffzelle (Betriebstemperatur: < 100°C) verwendet werden.

Die Erfindung wird nun anhand schematischer Darstellungen erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 eine Brennstoffzelle;

Fig. 2 den elektrochemischen Reaktionsablauf einer Brennstoffzelle;

Fig. 3a, 3b die Protonentranslokalisierung über die Membran in Form der passiven Lokalisation.

Nach Fig. 1 umfasst die Brennstoffzelle **1** eine protonenleitende Membran **2** als Elektrolyt, umfassend eine Matrix, in die ein kanalbildendes Protein eingemischt ist. Die Membran **2** wird dabei beiderseits von Katalysatorschichten **3** überdeckt. An der nach außen weisenden Oberfläche der Katalysatorschichten **3** liegen gasdurchlässige Elektroden in Form einer Anode **4** und Kathode **5** an. Die elektrisch leitfähigen Platten **6** begrenzen die Brennstoffzelle anoden- bzw. kathodenseitig, wobei diese Platten mit den

- 5 -

gasdurchlässigen Elektroden eine bauliche Einheit bilden. Ferner sind Gasanschlüsse für den Wasserstoff (H_2) und Sauerstoff (O_2) vorhanden.

Mehrere Einzelzellen 1 lassen sich nun zu Zellenstapeln verschalten, wobei die Membran bei einer Schichtstärke von 0,05 bis 1 mm, insbesondere 0,1 bis 0,2 mm, zu einem geringen Gesamtbauraum beiträgt.

Fig. 2 zeigt den elektrochemischen Reaktionsablauf einer Brennstoffzelle mit folgenden Teilabläufen:

- erste Einzelreaktion an der Anode 4 ($H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$);
- Protonenwanderung durch die Membran 2;
- Elektronenfluss über einen äußeren Stromkreis 7, der mit einem elektrischen Verbraucher 8 in Verbindung steht;
- zweite Einzelreaktion an der Kathode 5 ($2H^+ + 2e + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$).

Da es zu teuer wäre, das vorhandene Tankstellennetz durch ein Wasserstoffnetz zu ersetzen, geht die Entwicklung dahin, den Wasserstoff direkt an Bord des Autos zu erzeugen, vorzugsweise aus Methanol, das sich leicht aus Erdgas oder auch aus nachwachsenden Rohstoffen gewinnen lässt und das wie Benzin getankt werden kann. Dazu ist ein Reformierungsreaktor als eine kleine Chemieanlage nötig. Ferner ist die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle mit internem Reformier unter Verwendung einer Reformerschicht bekannt (DE-A-199 45 667).

Als Sauerstofflieferant genügt zumeist die Luft.

Das sich bildende Wasser sorgt zudem dafür, dass das Kristallwasser des Molekularsiebes bei Verwendung eines Molekularsieb/Protein-Adduktes nicht aufgebraucht wird.

In Verbindung mit den Fig. 3a, 3b wird nun die Protonenlokalisierung über die Membran **2** beschrieben.

Die Matrix selbst ist bei manchen Werkstoffen (z.B. Naturkautschuk) nahezu undurchlässig für geladene Ionen, auch für Protonen. Um diese durchzuleiten, ist in die Matrix ein kanalbildendes Protein, beispielsweise Gramicidin, eingemischt, das eine wassergefüllte Pore ausbildet. Entlang dieser Pore können die Protonen aufgrund des elektro-chemischen Gradienten passiv durch die Membran wandern, d.h. ohne chemische Reaktion, die den Prozess antreibt – Fig. 3a.

Zwischen zwei Transferschritten sind normalerweise noch Umorientierungen der Wassermoleküle nötig. Es wird angenommen, dass in den Kanälen flexible Seitenketten die Wasserkette unterbrechen. Je nach angelegter Spannung ist die Seitenkette positioniert; sie kann somit wie ein Schalter die Wasserstoffbrücke öffnen (Transfer) oder schließen (kein Transfer) – Fig. 3b.

Bezugszeichenliste

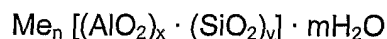
- 1 Brennstoffzelle (Einzelzelle)
- 2 protonenleitende Membran (Hybridmembran)
- 3 Katalysatorschicht
- 4 Elektrode (Anode)
- 5 Elektrode (Kathode)
- 6 elektrisch leitfähige Platte (bipolare Platte)
- 7 äußerer Stromkreis
- 8 elektrischer Verbraucher

Patentansprüche

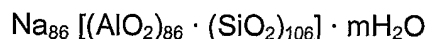
1. Brennstoffzelle (1), umfassend wenigstens folgende Bauteile:
 - eine protonenleitende Membran (2) als Elektrolyt;
 - Katalysatorschichten (3), die beiderseits die Membran (2) überdecken;
 - gasdurchlässige Elektroden in Form einer Anode (4) und Kathode (5), die an der nach außen weisenden Oberfläche der Katalysatorschichten (3) anliegen;
 - elektrisch leitfähige Platten (6), welche die Elektroden in dicht benachbarten Abständen elektrisch leitend berühren und gemeinsam mit den Elektroden gasführende Kanäle begrenzen; sowie
 - Gasanschlüsse für die Zufuhr von Wasserstoff einerseits und Sauerstoff andererseits;dadurch gekennzeichnet, dass
 - die Membran (2) eine Hybridmembran ist, umfassend eine Matrix, in die ein kanalbildendes Protein eingemischt ist.
2. Brennstoffzelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Matrix der Membran (2) ein Polymerwerkstoff, vorzugsweise ein thermoplastischer Kunststoff, ein Elastomer oder ein thermoplastisches Elastomer ist.
3. Brennstoffzelle nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein thermoplastischer Kunststoff auf der Basis eines halogenierten und/oder sulfonierten Polyalkens Verwendung findet.

4. Brennstoffzelle nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass ein halogeniertes und/oder sulfoniertes Polyethylen Verwendung findet.
5. Brennstoffzelle nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein Elastomer auf der Basis eines Kautschuks mit unpolarem Charakter Verwendung findet.
6. Brennstoffzelle nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass Naturkautschuk, Butadien-Kautschuk oder ein Ethylen-Propylen-Dien-Mischpolymerisat Verwendung findet.
7. Brennstoffzelle nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein Elastomer auf der Basis eines Kautschuks mit polarem Charakter Verwendung findet.
8. Brennstoffzelle nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass ein halogenierter Kautschuk auf der Basis Fluor, Chlor oder Brom Verwendung findet.
9. Brennstoffzelle nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass Fluorkautschuk, Chloroprenkautschuk, Chlorbutylkautschuk oder insbesondere Brombutylkautschuk Verwendung findet.
10. Brennstoffzelle nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass Nitrilkautschuk oder Acrylatkautschuk Verwendung findet.
11. Brennstoffzelle nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein thermoplastisches Elastomer Verwendung findet, das aus einer thermoplastischen Komponente gemäß Anspruch 3 oder 4 und einer Elastomerkomponente gemäß einem der Ansprüche 5 bis 10 gebildet ist.
12. Brennstoffzelle nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der thermoplastischen Komponente \geq dem Anteil der Elastomerkomponente ist.

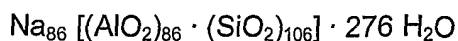
13. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass in die Matrix der Membran (2) zusätzlich ein Trägermaterial eingemischt ist.
14. Brennstoffzelle nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial ein Molekularsieb ist, das vorzugsweise mit einem hohen Kristallwassergehalt versehen ist.
15. Brennstoffzelle nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Molekularsieb ein Metall-Aluminium-Silikat der folgenden Formel ist:



16. Brennstoffzelle nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass ein Metall der ersten oder zweiten Hauptgruppe des Periodensystems, vorzugsweise Natrium, Verwendung findet.
17. Brennstoffzelle nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Molekularsieb ein Natrium-Aluminium-Silikat der folgenden Formel ist:



18. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Molekularsieb wenigstens 100 Mole (m), vorzugsweise wenigstens 200 Mole (m), Kristallwasser enthält.
19. Brennstoffzelle nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass das Molekularsieb 276 Mole (m) Kristallwasser enthält.
20. Brennstoffzelle nach Anspruch 17 und 19, dadurch gekennzeichnet, dass das Molekularsieb ein Natrium-Aluminium-Silikat der folgenden Formel ist:



21. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 13 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial mit dem Protein beladen ist, und zwar unter Bildung eines entsprechenden Adduktes.
22. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 14 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Molekularsieb im Rahmen einer partiellen Dehydratisierung mit dem Protein beladen ist, und zwar unter Bildung eines Molekularsieb/Protein-Adduktes.
23. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Membran (2) eine Schichtstärke von 0,05 mm bis 1 mm, vorzugsweise von 0,1 mm bis 0,2 mm, aufweist.
24. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass ein Protein Verwendung findet, das bis 100°C, insbesondere bis 130°C, temperaturbeständig ist.
25. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass ein Protein nach einer der folgenden Gruppen Verwendung findet:
 - Gramicidin
 - ATPase
 - Thioredoxin
26. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass als Proteine Mikroorganismen Verwendung finden.
27. Brennstoffzelle nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass Mikroorganismen nach einer der folgenden Gruppen Verwendung finden:
 - Halobacterium halobium, insbesondere Bacteriorhodopsin
 - Micrococcus
 - Actinomyces-Bacterium
 - Streptomyces-Bacterium
 - Hefen

- 12 -

28. Brennstoffzelle nach Anspruch 26 oder 27 dadurch gekennzeichnet, dass die Mikroorganismen nach dem Wachstum und Einschluss in der Membran (2) abgetötet sind.
29. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass das kanalbildende Protein eine wassergefüllte Pore umfasst.
30. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass diese als Niedrigtemperatur-Brennstoffzelle Verwendung findet.

1/2

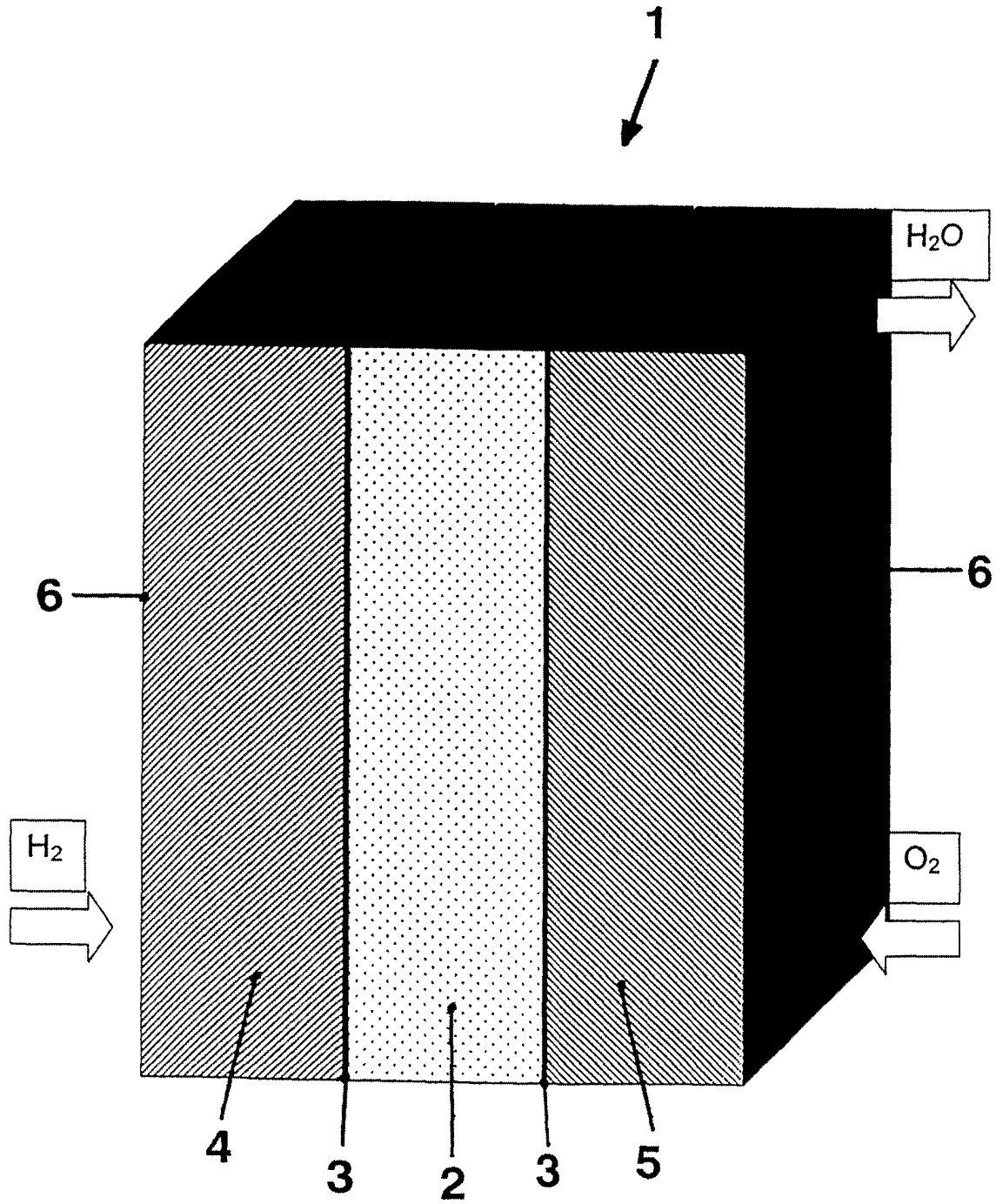


Fig. 1

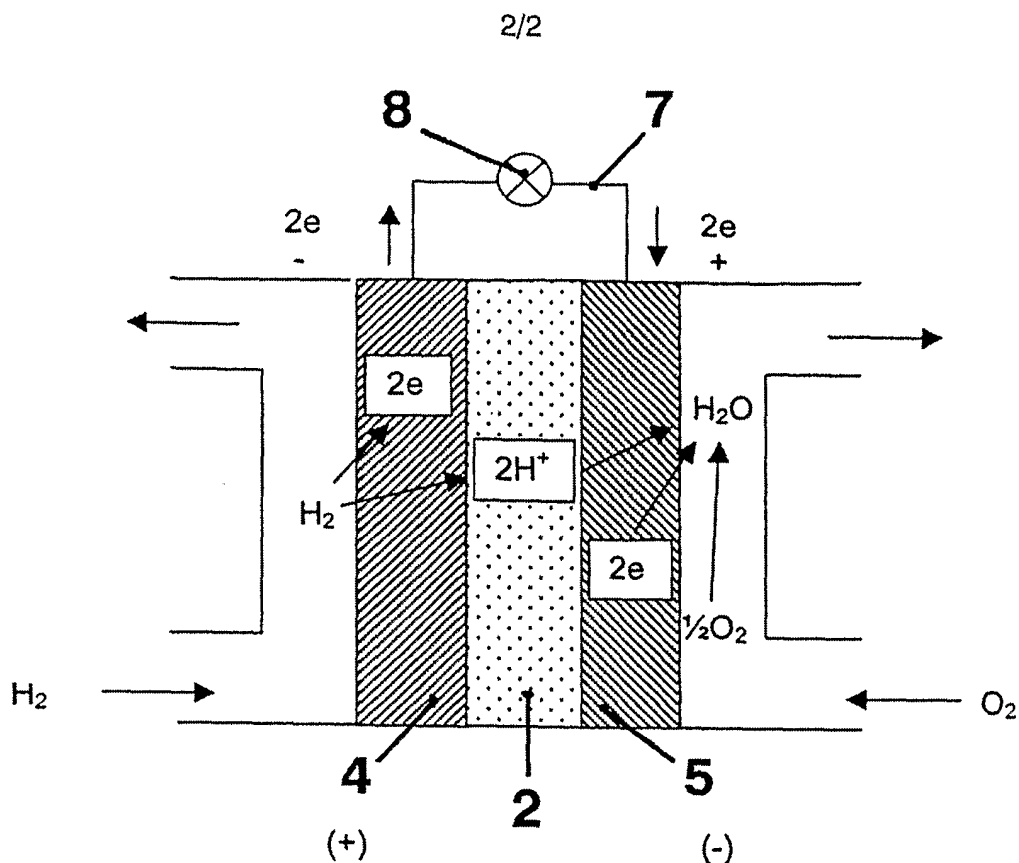


Fig. 2

Fig. 3a

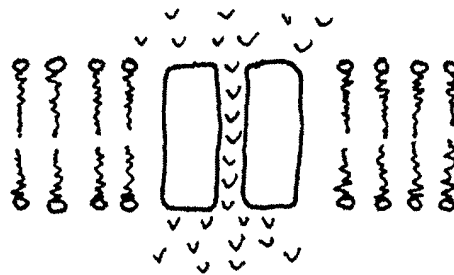


Fig. 3b

