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

(10) **DE 600 22 993 T2** 2006.06.22

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 169 743 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 22 993.9**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB00/00382**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 902 732.7**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/55933**
(86) PCT-Anmeldetag: **09.02.2000**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **21.09.2000**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **09.01.2002**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **05.10.2005**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **22.06.2006**

(51) Int Cl.[8]: ***H01M 4/86*** (2006.01)
H01M 4/66 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
9905950 16.03.1999 GB

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

(73) Patentinhaber:
Johnson Matthey Public Ltd., Co., London, GB

(74) Vertreter:
Spott, Weinmiller & Böhm, 80336 München

(72) Erfinder:
BROWN, Karen Leanne, Reading RG4 9RU, GB; GASCOYNE, John Malcolm, High Wycombe, Bucks HP14 4BB, GB; RALPH, Robertson, Thomas, Reading RG30 2QJ, GB

(54) Bezeichnung: **GASDIFFUSIONSUBSTRAT**

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 betrifft ein neues poröses Gasdiffusionssubstrat und eine poröse Gasdiffusionselektrode, die Anwendungen finden können bei elektrochemischen Vorrichtungen, z.B. zur Verwendung bei einer Brennstoffzelle, und ein Verfahren zur Herstellung des Substrats und der Elektrode.

[0002] Elektrochemische Zellen umfassen ausnahmslos auf ihrer grundsätzlichen Ebene einen festen oder flüssigen Elektrolyten und zwei Elektroden, die Anode und Kathode, an denen die gewünschten elektrochemischen Reaktionen stattfinden. Gasdiffusionselektroden werden in einem großen Bereich von elektrochemischen Vorrichtungen eingesetzt, in denen ein gasförmiger Reaktant und/oder gasförmiges Produkt in und/oder aus einer der Zellelektroodenstrukturen diffundieren muss. Sie sind so aufgebaut, um den Kontakt zwischen den Reaktanten und dem Elektrolyten zu optimieren, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu maximieren. Elektrokatalysatoren werden oft in Gasdiffusionselektrodenstrukturen einverleibt, um die Geschwindigkeiten der gewünschten Elektrodenreaktionen zu erhöhen.

[0003] Gasdiffusionselektroden werden bei vielen verschiedenen elektrochemischen Vorrichtungen eingesetzt, die Metall-Luft-Batterien, elektrochemische Gassensoren, eine Elektrosynthese von nützlichen chemischen Verbindungen und insbesondere Brennstoffzellen einschließen. Herkömmlicherweise umfassen Gasdiffusionselektroden viele Bestandteile und sind typischerweise zusammengesetzt aus ein, zwei oder sogar mehr Schichten dieser Bestandteile. Typischerweise umfasst eine Gasdiffusionselektrode ein oder mehr einen Elektrokatalysator enthaltende Schichten, die getragen werden oder auf einem Träger angeordnet sind auf einer starreren oder steiferen porösen Substratschicht.

[0004] Eine Brennstoffzelle ist eine Energieumwandlungsvorrichtung, die wirksam die gespeicherte chemische Energie von ihrem Brennstoff in elektrische Energie umwandelt durch Kombination von entweder Wasserstoff, der gespeichert ist als ein Gas, oder Methanol, das gespeichert ist als Flüssigkeit oder Gas, mit Sauerstoff, um elektrische Leistung oder elektrischen Strom zu erzeugen. Der Wasserstoff oder das Methanol werden an der Anode oxidiert, und der Sauerstoff wird an der Kathode reduziert. Beide Elektroden sind vom Gasdiffusionstyp. Der Elektrolyt muss im Kontakt mit beiden Elektroden stehen und kann sauer oder alkalisch, flüssig oder fest in seiner Natur sein. Bei Protonenaustauschmembran-Brennstoffzellen (proton exchange membrane fuel cells (PEMFC)) ist der Elektrolyt eine feste Protonen leitende Polymermembran, die üblicherweise auf Perfluorsulfonsäurematerialien basiert, und die kombinierte Struktur, die gebildet wird aus der Membran und den zwei Gasdiffusionselektroden ist bekannt als eine Membran-Elektroden-Anordnung (MEA). Alternativ oder bei einer weiteren Ausführungsform kann die MEA gebildet sein aus zwei porösen Gasdiftusionssubstraten und einer festen Protonen leitenden Polymermembran, die auf beiden Seiten katalysiert wird; oder die MEA kann gebildet sein aus einer Gasdiffusionselektrode und einem Gasdiffusionssubstrat und einem festen Protonen leitenden Polymer, das auf der Seite katalysiert wird, die dem Gasdiffusionssubstrat zugewandt ist. Die Anodengasdiftusionselektrode oder das Anodengasdiffusionssubstrat ist so aufgebaut, dass es porös ist und es ermöglicht, dass der Wasserstoff oder das Methanol von der Seite der Elektrode oder dem Substrat, das der Reaktantenbrennstoffversorgung ausgesetzt ist oder exponiert ist, eintritt, und durch die Dicke der Elektrode oder des Substrats zu den Reaktionsstellen, die Elektrokatalysatoren, die in der Regel auf Platinmetall basieren, diffundiert, um die elektrochemische Oxidation von Wasserstoff oder Methanol zu maximieren. Die Anode ist auch so aufgebaut, dass sie einem Elektrolyten ermöglicht, durch die Fläche der Elektrode oder des Substrats, die dem Elektrolyten gegenüber ausgesetzt ist, hindurchzutreten und auch die gleichen Reaktionsstellen zu kontaktieren. Mit saueren Elektrolyttypen sind die Produkte der Anodenreaktion Protonen, und diese können effizient von den Anodenreaktionsstellen durch den Elektrolyten zu der Kathodengasdiffusionselektrode oder dem Kathodengasdiffusionssubstrat transportiert werden. Die Kathode ist auch so aufgebaut, dass sie porös ist, und dass sie es ermöglicht, dass Sauerstoff oder Luft zu der Elektrode oder dem Substrat tritt und durchdiffundiert zu den Reaktionsstellen. Elektrokatalysatoren werden wieder üblicherweise einverleibt, um die Geschwindigkeit der Umsetzung oder Reaktion an den Kathodenreaktionsstellen zu erhöhen, was die Protonen mit Sauerstoff kombiniert, um Wasser zu erzeugen. Das Produkt Wasser muss dann aus der Kathodenstruktur herausdiffundieren. Die Struktur der Kathode muss so aufgebaut sein, dass sie die effiziente oder einwandfreie oder leistungsfähige Entfernung des Produkt Wassers ermöglicht. Wenn sich Wasser in der Kathode anhäuft, wird es schwieriger für den Reaktanten Sauerstoff zu den Reaktionsstellen zu diffundieren, und auf diese Weise nimmt die Leistung der Brennstoffzellen ab. Im Fall von PEMFCs, die mit Methanol als Brennstoff betrieben werden, liegt zusätzliches Wasser vor aufgrund des Wassers, das in dem Methanol enthalten ist, das durch die Membran von der Anode zu der Kathodenseite transportiert werden kann. Die erhöhte Menge von Wasser an der Kathode erfordert eine Entfernung. Es gilt jedoch auch im Fall von Protonen leitenden Membranelektrolyten, dass wenn zu viel Wasser entfernt wird aus der Kathodenstruktur, die Membran austrocknen kann, was zu einer signifikanten oder bemerkenswerten Senkung in der Leistung der Brennstoffzelle führt.

[0005] Herkömmlicherweise basieren die gegenüber Gas porösen Substrate, die bei einer PEMFC verwendet werden, auf hochdichten Materialien oder Materialien mit hoher Dichte, wie starrem oder steifem Kohlenstofffaserpapier (d.h. Toray TGP-H-60 oder TGP-H-90 von Toray Europe Ltd., 7 Old Park Lane, London, W1Y 4AD) oder gewebten Kohlenstoffgeweben, wie Zoltek PWB-3 (Zoltek Corporation, 3101 McKelvey Road, St. Louis, Missuori, 63044). Substrate wie diese werden in der Regel modifiziert mit einem partikulären Material, das eingebettet ist innerhalb des Fasernetzwerks und oft beschichtet ist auf der Oberfläche. Typischerweise umfassen diese partikulären Materialien einen Ruß oder Kohlenschwarz und ein Polymergemisch (das am häufigsten eingesetzte Polymer ist Polytetrafluorethylen, PTFE). Die Beschichtung oder Einbettung wird ausgeführt, um die Wasserführungseigenschaften zu verbessern, um eine kontinuierliche Oberfläche bereitzustellen, um darauf die Katalysatorenschicht aufzubringen und um die elektrische Leitfähigkeit zu verbessern.

[0006] Erst kürzlich zeigten Elektrodenstrukturen, die auf einem porösen Substrat basieren, das ein nicht gewebtes Netzwerk oder Vlies-Netzwerk von Kohlenstofffasern (Kohlenstofffaserstrukturen, wie Optimat 203, von Technical Fibre Products, Kendal, Cumbria, UK) umfasst mit einem partikulären Material, das eingebettet ist innerhalb des Fasernetzwerks, wie offenbart in der EP 0 791 974 A, vergleichbare Leistungen wie Strukturen, die auf Kohlenstofffaserpapier oder Kohlenstofffasergewebe basieren. Elektroden, die auf nicht gewebten Materialien oder Vlies-Materialien von diesem Typ basieren, ergeben eine physikalisch starke, dimensional stabile und handhabbare Struktur zu Kosten, die vergleichbar sind mit Fahrzeugleistungsanwendungen.

[0007] Obwohl diese Elektroden einigermaßen gut unter den meisten Bedingungen arbeiten, mangelt es ihnen an der Flexibilität, um die Wasserführungseigenschaften zu modifizieren, insbesondere beim Betrieb mit hohen Stromdichten. Die Steuerung oder Kontrolle dieser Eigenschaft ist sehr wichtig, um das optimale Funktionieren der PEMFC zu gewährleisten, die unter einem großen Bereich von Bedingungen von z.B. Temperatur, Druck, Reaktantengasstromgeschwindigkeiten und Reaktantengaskonzentration der Befeuchtung arbeiten kann.

[0008] Neueste Versuche wurden gemacht, um die Leistung der Gasdiffusionselektroden zu verbessern durch Minimierung der Gesamttransportwiderstände, die auftreten bei der elektrochemischen Reaktion, durch Herbeiführung geeigneter Veränderungen in der Elektrodenstruktur. Zum Beispiel besteht ein vorgeschlagenes Verfahren darin, einen Porenbildner in das Katalysatorgemisch einzuschließen, bevor es auf das Elektrodensubstrat aufgebraucht wird und eine nachfolgende Behandlung der Elektrode, um das Poren bildende Material zu entfernen, um Poren zurück zu lassen. Solche Verfahren werden vorgeschlagen in Fuel Cells Bulletin, Nr. 6, März 1999, Seite 6 und in EP 0 797 265 A. Die Einführung eines Porenbildners führt jedoch zu dem Erfordernis einer zusätzlich Verarbeitungs- oder Verfahrensstufe, d.h. der nachfolgenden Entfernung des Porenbildners und stellt daher einen Nachteil dar hinsichtlich der Herstellung und der Gesamtkosten. Außerdem würde eine vollständige Entfernung des Porenbildners erforderlich werden, da das Porenbildnermaterial selbst schädlich sein kann für die Leistung der Elektrode; es würde schwierig sein, die vollständige Entfernung zu gewährleisten und eine gewisse Form der Analyse würde benötigt werden, um das Ausmaß zu bestimmen, zu welchem der Porenbildner entfernt worden ist, und auf diese Weise weitere Kosten verursachen.

[0009] Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein poröses Substrat bereitzustellen, das geeignet ist zur Verwendung z.B. in einer Gasdiffusionselektrode, welches gute Gasdiffusionseigenschaften beibehält, aber auch stark verbesserte Wasserführungseigenschaften aufweist.

[0010] Demzufolge stellt die vorliegende Erfindung ein Gasdiffusionssubstrat bereit, umfassend eine poröse Struktur und ein Füllmaterial, dadurch gekennzeichnet, dass das Füllmaterial (i) ein Füllergrundmaterial, das elektrisch leitend und kohlenstoffhaltig ist, und (ii) ein oder mehr Modifikationsmaterialien umfasst, die in ihrer Natur hydrophil sind in Bezug auf das Füllergrundmaterial (i). Das Füllergrundmaterial oder Füllerbasismaterial bildet die poröse Matrix zum Zweck der Bereitstellung einer geeigneten Gasdiffusion und elektrischen Leitfähigkeit, wenn es als Gasdiffusionssubstrat eingesetzt wird. Das Füllergrundmaterial wirkt auch, um das Modifikationsmaterial zurückzuhalten oder Materialien, welche die Wasserführungseigenschaften der Struktur verändern.

[0011] Geeigneterweise umfasst das Füllergrundmaterial ein Gemisch von partikulärem Kohlenstoff und ein oder mehr Polymere, wobei der Kohlenstoff geeigneterweise in der Form eines Pulvers vorliegt. Das Kohlenstoffpulver kann von beliebigen Materialien sein, die im Allgemeinen als Ruß oder Kohlenstoffschwarz bezeichnet werden, wie Acetylen-Ruß, Hochofen-Ruß oder "Furnace Black", Pech, auf Koks basierende Pulver und graphitisierte Versionen solcher Materialien. Geeigneterweise können auch sowohl natürliche als auch synthetische Graphite bei dieser Anwendung verwendet werden. Solche Materialien können entweder allein oder in Kombination verwendet werden. Der partikuläre Kohlenstoff oder die partikulären Kohlenstoffe in dem Füllergrundmaterial werden zusammengehalten durch ein oder mehr Polymere. Die polymeren Materialien, die ver-

wendet werden, tragen zu den wesentlichen Elektrodenstruktureigenschaften bei, wie der Porengrößenverteilung, dem hydrophoben/hydrophilen Gleichgewicht (hydrophobic/hydrophilic balance) und der physikalischen Festigkeit der Gasdiffusionsschicht. Es ist bevorzugt, dass das Polymer relativ hydrophob ist, um dadurch das Füllergrundmaterial als Ganzes hydrophob zu machen. Beispiele von solchen Polymeren schließen phob zu machen. Beispiele von solchen Polymeren schließen Polytetrafluorethylen (PTFE), fluoriertes Ethylenpropylen (FEP), Polyvinylidendifluorid (PVDF), Viton A, Polyethylen, Polypropylen, Ethylenpropylen ein. Die bevorzugten Polymere sind PTFE oder FEP.

[0012] Das Füllergrundmaterial kann ferner einen Katalysator umfassen, der ein anderer ist als ein Elektrokatalysator oder der kein Elektrokatalysator ist, z.B. ein Gasphasenkatalysator, der aufgebaut ist oder konstruiert ist, um Gasverunreinigungen in dem Brennstoff oder Oxidationszufuhrströmen zu entfernen, wie z.B. Kohlenmonoxid in dem Wasserstoff-Brennstoff, wenn dieser aus einem Reformer bereitgestellt wird.

[0013] Das Modifikationsmaterial oder die Modifikationsmaterialien werden zu dem Füllergrundmaterial gegeben, um die Wasserführungseigenschaften der Struktur zu verändern. Ein oder mehr Modifikationsmaterialien sind in ihrer Natur hydrophil in Bezug auf das Füllergrundmaterial. Vorzugsweise basiert das eine oder die mehreren Modifikationsmaterialien auf Kohlenstoff, Glas, Siliciumoxid oder Keramik, wobei das oder die Materialien hohl, porös oder fest sein können, und besonders bevorzugt im Wesentlichen sphärisch oder kugelförmig oder faserig sind. Mit dem Begriff im Wesentlichen sphärisch oder kugelförmig meinen wir, dass das Modifikationsmaterial sphärisch, sphäroid, ellipsoid oder von einer beliebigen Form sein kann, die sich an eine Kugel, einen Sphäroid oder Ellipsoid annähert. Mit dem Begriff faserig meinen wir, dass das Modifikationsmaterial von einer faserigen Natur ist, d.h. seine Länge ist weit größer als seine Breite oder sein Durchmesser; im Allgemeinen werden die Fasern nicht länger als etwa 3 mm sein. Spezielle Beispiele des Modifikationsmaterials schließen Kohlenstoffwolle, Quarzwolle, Siliciumoxidmikrofasern, Keramikblasfasern, Kohlenstoffmikrokugeln, Glasmikrokugeln, kolloidale oder pyrogene Kieselsäure und Zeolithe ein.

[0014] Die poröse Struktur kann ein gewebtes oder nicht gewebtes (Vlies) Material sein oder gebildet sein aus einem Polymer. Die poröse Struktur kann z.B. ein starres Kohlenstofffaserpapier sein, wie Toray Papier, ein gewebtes Kohlenstoffgewebe, wie Zoltek, oder eine nicht gewebte oder Vlies-Kohlenstofffaserstruktur, wie Optimat 203. Alternativ oder bei einer weiteren Ausführungsform kann die poröse Struktur gebildet sein aus einem Polymer, z.B. einem gedehnten Polymernetz oder -netzwerk, wie beschrieben in der WO 98 27 606.

[0015] Die Gasdiffusionssubstrate der Erfindung können hergestellt werden durch den Einsatz einer vorgebildeten porösen Struktur und ein nachträgliches Einfüllen des Füllmaterials. Die Mehrheit oder der überwiegende Teil des Füllmaterials wird in die Struktur der Faserstruktur gezwängt oder gedrängt, obwohl eine geringe Menge oder Quantität auf der Oberfläche bleiben kann. Alternativ oder bei einer weiteren Ausführungsform kann in dem Fall, dass eine nicht gewebte (Vlies) Faserstruktur verwendet wird, das Gasdiffusionssubstrat hergestellt werden in einem Einstufenverfahren durch Anwendung einer kontinuierlichen Herstellungstechnik, z.B. der Papierherstellung oder Extrusion oder Pultrusion.

[0016] Ein zweiter Gesichtspunkt der Erfindung stellt eine Gasdiffusionselektrode bereit, die ein Gasdiffusionssubstrat wie zuvor beschrieben und ein Elektrokatalysatormaterial umfasst. Das Elektrokatalysatormaterial wird als eine dünne Schicht auf die Oberfläche des Gasdiffusionssubstrats aufgebracht. Etwas von dem Elektrokatalysatormaterial kann leicht in das Substrat eindringen, wobei das verbleibende Material eine Schicht auf der Oberfläche des Substrats bildet. Das Elektrokatalysatormaterial umfasst ein oder mehr elektrokatalytische Bestandteile und ein Polymer. Geeignete Polymere schließen hydrophobe Polymere ein, wie PTFE und/oder Protonen leitende Polymere, wie Nafion®. Der elektrokatalytische Bestandteil ist definiert als eine Substanz, die die Geschwindigkeit der elektrochemischen Reaktion, um die es sich handelt, fördert oder steigert aber unverändert bleibt durch die Reaktion. Der elektrokatalytische Bestandteil oder die elektrokatalytischen Bestandteile, die ausgewählt werden, werden abhängen von der Anwendung, für welche die Gasdiffusionselektrode verwendet wird. Sie können z.B. ein Edelmetall oder ein Übergangsmetall als Metall oder Metalloxid sein, entweder ohne Träger oder mit Träger in einer dispergierten Form auf einem Kohlenstoffträger, einem Kohlenstoff- oder einem organischen Komplex, in der Form eines fein verteilten Pulvers mit hoher Oberfläche oder einer Faser, oder einer Kombination von diesen Möglichkeiten. Ein Beispiel eines geeigneten Elektrokatalysatormaterials ist beschrieben in EP 0 731 520 A.

[0017] Ein dritter Gesichtspunkt der Erfindung stellt eine Membranelektrodenanordnung bereit, die eine Gasdiffusionselektrode der Erfindung wie oben definiert und eine zweite Gasdiffusionselektrode, die eine erfindungsgemäße Elektrode sein kann oder auch nicht, und eine feste Polymermembran, z.B. Nafion®, umfasst. Alternativ oder bei einer weiteren Ausführungsform stellt die vorliegende Erfindung eine Membranelektrodenanordnung bereit, die eine Gasdiffusionselektrode der Erfindung wie zuvor definiert, ein

Gasdiffusionssubstrat, das ein Substrat gemäß der Erfindung sein kann oder nicht, und eine feste Polymermembran, z.B. Nafion®, bereit, wobei ein Elektrokatalysator aufgebracht ist auf die Seite der Membran, die dem Gasdiffusionssubstrat zugewandt ist. Alternativ oder bei einer weiteren Ausführungsform stellt die vorliegende Erfindung eine Membranelektrodenanordnung bereit, die ein Gasdiffusionssubstrat der Erfindung wie oben definiert, eine Gasdiffusionselektrode, die eine Elektrode gemäß der Erfindung sein kann oder auch nicht, und eine feste Polymermembran, z.B. Nafion®, bereit, wobei eine Elektrokatalysatorschicht aufgebracht ist auf die Seite der Membran, die dem Gasdiffusionssubstrat zugewandt ist. Alternativ oder bei einer weiteren Ausführungsform stellt die vorliegende Erfindung eine Membranelektrodenanordnung bereit, die ein Gasdiffusionssubstrat der Erfindung, wie oben definiert, und ein zweites Gasdiffusionssubstrat, das eines gemäß der Erfindung sein kann oder nicht, und eine feste Polymermembran, z.B. Nafion®, umfasst, wobei eine Elektrokatalysatorschicht auf beide Seiten der festen Polymermembran aufgebracht ist.

[0018] Ein noch weiterer Gesichtspunkt der Erfindung stellt eine Brennstoffzelle bereit, die ein Gasdiffusionssubstrat gemäß der vorliegenden Erfindung umfasst. Ein weiterer Gesichtspunkt stellt eine Brennstoffzelle bereit, die eine Gasdiffusionselektrode gemäß der vorliegenden Erfindung umfasst.

[0019] Die Erfindung wird nun in Bezug auf die vorliegenden Beispiele (gemäß der Erfindung) und Vergleichsbeispiele (nicht gemäß der Erfindung) in weiteren Einzelheiten beschrieben.

[0020] Die Materialien der Erfindung können entweder als Anode oder Kathode, oder in der Tat sowohl als Anode als auch Kathode in den elektrochemischen Zellen der speziellen Anwendung eingesetzt werden. In den folgenden Beispielen werden die Elektroden als Kathode in Membranelektrodenanordnungen (MEAen) einverleibt und in einer Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle, mit Wasserstoff als Anodenbrennstoff und Luft oder reinem Sauerstoff als Kathodenoxidationsmittel bewertet. Es liegt an der Kathode, dass die Mehrheit oder der Großteil der Zellleistung (Spannungs-)Verlluste in Zellen auftreten, die mit Wasserstoff als Brennstoff betrieben werden. Die MEAen werden hergestellt durch heißes Pressen der Anode und Kathode gegen jede Fläche der festen Protonen leitenden Elektrolytmembran, wie es üblicherweise im Stand der Technik durchgeführt wird.

[0021] Die Anoden waren von dem herkömmlichen Typ, der zur Zeit weit verbreitet eingesetzt wird bei den PEMFC. Sie umfassten ein herkömmliches zuvor mit Teflon versehenes starres leitendes Kohlenstofffaserpapiersubstrat (Toray TGP-N-090), auf das eine Schicht von einem 20 Gew.-% Platin, 10 Gew.-% Rutheniumkatalysator aufgebracht ist, auf einem Träger von Cabot Vulcan XC72R (von Johnson Matthey Inc., New Jersey, USA), mit einer Elektrodenplatinbeladung von 0,25 mg/cm^2 der geometrischen Elektrodenfläche. Die MEAen wurden bewertet in einer PEMFC Einzelzelle mit einer geometrischen elektrochemischen wirksamen Fläche von 240 cm^2. Die Einzelzelle bestand aus Graphitplatten, in die Strömungsfelder (maschinell) eingearbeitet waren, um Reaktantengase und Befeuchtungswasser zu verteilen und Produkte zu entfernen. Die MEA wurde angeordnet zwischen den Strömungsfeldplatten. Der Betrieb der Einzelzelle wurde gesteuert oder kontrolliert von einer zu diesem Zweck gebildeten Versuchsstandeinrichtung. Die Leistung der Brennstoffzelle wurde bewertet durch Messen der Spannung und des Stromdichteverhältnisses unter Verwendung eines Standardbetriebsverfahrens. Sofern es nicht anders angegeben ist, waren diese Bedingungen typischerweise eine Reaktionsgaseinlasstemperatur von 80 °C, ein Druck sowohl der Anoden- als auch der Kathodenreaktionsgase von 3 Atmosphären und eine Reaktantenstöchiometrie von 1,5 für Wasserstoff und 10,0 für Sauerstoff.

Vergleichsbeispiel 1 (nicht gemäß der Erfindung)

[0022] Eine vorgebildete Vlies-Kohlenstofffaserstruktur, die eine Dichte aufwies von 17 g/m^2 (äquivalent zu 0,07 g/cm^3) (Optimat 203, Technical Fibre Products, Kendal, Cumbria, UK) wurde vorbeschichtet mit PTFE durch Eintauchen oder Aufsaugen oder Tränken des Stoffs in eine oder einer Lösung von 20 Gewichtsteilen PTFE-Emulsion (ICI Fluon Dispersion GP1) in 500 Gewichtsteilen Wasser über einen Zeitraum von 1 min, dann Abtropfen lassen und Trocknen lassen. Das beschichtete Kohlenstofffaserpapier wurde auf 350 °C in Luft erwärmt, um das PTFE zu sintern.

[0023] Das partikuläre Material oder Teilchenmaterial (das Füllergrundmaterial), das verwendet wurde zum Einbetten innerhalb des Fasernetzwerks, wurde bereitgestellt durch Verteilen oder Dispergieren von 47 Gewichtsteilen von Acetylen-Ruß (Shawinigan Ruß von Chevron Chemicals, Houston, Texas, USA) in 1200 Teilen Wasser. Dazu wurden 3 Gewichtsteile Polytetrafluorethylen (PTFE) als Dispersion in Wasser (ICI Fluon Dispersion GP1, 64 Gew.-% Feststoffsuspension) gegeben, und das Gemisch gerührt, um die PTFE-Partikel oder -Teilchen in den Ruß einzuarbeiten. Das erhaltene Material wurde dispergiert unter Verwendung eines Mischers hoher Scherkraft (high shear mixer (Silverson L4R)), um ein gleichmäßiges Gemisch herzustellen.

[0024] Das partikuläre Material oder teilchenförmige Material wurde in die Vlies-Kohlenstofffaserstruktur von einer Seite gedrückt oder gepresst, und planiert

oder eingeebnet unter Verwendung einer Metallkante. Die Schicht oder das Sheet wurde bei 200 °C über den Zeitraum von 1 min getrocknet. Eine weitere dünne Schicht des partikulären oder teilchenförmigen Materials wurde auf die gleiche Seite aufgebracht; die Struktur wurde zwischen zwei Blättern oder Schichten oder Sheets Filterpapier in einer Sandwichstruktur angeordnet und durch einen Satz von Rollen geleitet, um die Schicht zu kompaktieren. Die Schicht oder das Sheet wurde dann bei 200 °C 1 min lang getrocknet. Dieses Verfahren wurde dann für die zweite Seite wiederholt. Weitere Hinzufügungen von dünnen Schichten des partikulären Materials auf jede Seite wurden durchgeführt unter Kompaktieren und Trocknen bis eine Beladung von 3,3 mg/cm^2 von Kohlenstoff erreicht wurde. Das erhaltene Gasdiffusionssubstratsheet oder die erhaltene Gasdiffusionssubstratschicht wurde in Luft 30 min lang bis 300 °C gebrannt.

[0025] Ein Katalysatormaterial, das verwendet wurde zur Bildung der Elektrokatalysatorschicht auf dem Gasdiffusionssubstrat wurde bereitgestellt durch Verteilen oder Dispergieren von 100 Gewichtsteilen von 40 Gew.-% Platin auf Ruß (Johnson Matthey FC40) in 30 Teilen Nafion®EW1100 (E I DuPont De Nemours & Co.) als eine 9,5 Gew.-% Dispersion in Wasser gemäß den Verfahren, die beschrieben sind in EP 0 731 520 A. Der partikuläre oder teilchenförmige Katalysator wurde dispergiert unter Verwendung eines Mischers hoher Scherkraft (High Shear Mixer (Silverson L4R)), um eine gleichmäßige Tinte oder Farbe bereitzustellen.

[0026] Eine Schicht des Katalysatormaterials wurde dann aufgebracht auf die Oberfläche des gefüllten Vlies-Gasdiffusionssubstrats, um eine Beladung zu ergeben von 0,71 mg von Platin/cm^2. Die Elektrode bildete die Kathode einer MEA, wobei die Platinelektrokatalysatorschicht gebunden ist an die Membranelektrolytfläche. Die eingesetzte Membran war DuPont Nafion®112. Die Leistung einer Einzelzelle, die mit Sauerstoff betrieben wird, ist in der **Fig. 1** gezeigt.

Beispiel 1

[0027] Eine vorgebildete Vlies-Kohlenstofffaserstruktur mit einer Dichte von 17 g/m^2 (äquivalent zu 0,07 g/cm^3) (Optimat 203, Technical Fibre Products, Kendal, Cumbria, UK), wurde vorbeschichtet mit PTFE durch ein Leiten des Materials als kontinuierliches Gewebe durch ein Bad, das eine rezirkulierte Lösung enthielt von 20 Gewichtsteilen von PTFE Emulsion (ICI Fluon Dispersion GP1, 61 % Feststoffe) in 350 Gewichtsteilen Wasser. Von dem Netz oder Gewebe ließ man überschüssiges Wasser abtropfen und trocknete bei 51 °C in einem Tunnelofen. Das beschichtete Kohlenstofffaserpapier wurde erwärmt auf 385 °C in Luft in einem Tunnelofen, um das PTFE zu sintern.

[0028] Das partikuläre Material (das Füllergrundmaterial), das verwendet wird zum Einbetten in dem Fasernetzwerk wurde bereitgestellt durch Dispergieren oder Verteilen von 84 Gewichtsteilen Acetylen-Ruß (Shawinigan-Ruß von Chevron Chemicals, Houston, Texas, USA) in 2500 Teilen Wasser. Dazu wurden 6 Gewichtsteile Polytetrafluorethylen (PTFE) als Dispersion in Wasser (ICI Fluon Dispersion GP1, 64 Gew.-% Feststoffsuspension) gegeben, und das Gemisch wurde gerührt und erwärmt, um die PTFE Teilchen in dem Ruß einzuarbeiten. Zu dem erhaltenen ausgeflockten Material wurden 10 Gewichtsteile Eccosphere® Glasmikrokugeln (Güte SDT-60, New Metals & Chemicals Ltd., Waltham Abbey, Essex, UK) gegeben, und unter Verwendung eines Schaufel-Blattmischers dispergiert, um eine einheitliche Aufschlämmung herzustellen.

[0029] Unter Verwendung des Verfahrens, das im Vergleichsbeispiel 1 dargestellt ist, wurde das modifizierte teilchenförmige oder partikuläre Füllstoffmaterial (oben beschrieben) in eine Schicht oder ein Sheet des mit Teflon versehenen Vlies-Kohlenstofffasermaterials, das hergestellt ist als ein kontinuierliches Gewebe oder Netz eingebettet, um eine Kohlenstoffbeladung von 4,7 mg/cm^2 zu ergeben.

[0030] Ein Katalysatormaterial, das verwendet wurde zur Bildung der Elektrokatalysatorschicht auf dem Gasdiffusionssubstrat wurde bereitgestellt wie in Vergleichsbeispiel 1.

[0031] Eine Schicht des Elektrokatalysatormaterials wurde dann auf die Oberfläche des gefüllten Vlies-Gasdiffusionssubstrats aufgebracht, um eine Beladung von 0,63 mg Platin/cm^2 zu ergeben.

[0032] Die Elektrode bildete die Kathode einer MEA, wobei die Platinkatalysatorschicht gebunden ist an die Membranelektrolytfläche. Die eingesetzte Membran war DuPont Nafion®112. Das Ergebnis von dem Test in einer Einzelzelle mit Sauerstoff ist in **Fig. 1** gezeigt.

Beispiel 2

[0033] Das partikuläre Material (das Füllergrundmaterial), das verwendet wird zum Einbetten in dem Fasernetzwerk wurde bereitgestellt durch Dispergieren oder Verteilen von 84 Gewichtsteilen Acetylen-Ruß (Shawinigan-Ruß von Chevron Chemicals, Houston, Texas, USA) in 2500 Teilen Wasser. Dazu wurden 6 Gewichtsteile Polytetrafluorethylen (PTFE) als Dispersion in Wasser (ICI Fluon Dispersion GP1, 64 Gew.-% Feststoffsuspension) gegeben, und das Gemisch wurde gerührt und erwärmt, um die PTFE Teilchen in dem Ruß einzuarbeiten. Zu dem erhaltenen ausgeflockten Material wurden 10 Gewichtsteile Siliciumoxidmikrofasern (Typ Q-106 von Johns Manville, Denver, CO., USA) gegeben, und unter Verwendung

eines Schaufel-Blattmischers dispergiert, um eine einheitliche Aufschlämmung herzustellen.

[0034] Unter Verwendung des Verfahrens, das im Vergleichsbeispiel 1 dargestellt ist, wurde das modifizierte teilchenförmige oder partikuläre Füllstoffmaterial (oben beschrieben) in eine Schicht oder ein Sheet des mit Teflon versehenen Vlies-Kohlenstofffasermaterials, das hergestellt ist als ein kontinuierliches Gewebe oder Netz wie in Beispiel 1 eingebettet, um eine Kohlenstoffbeladung von 4,6 mg/cm^2 zu ergeben.

[0035] Ein Katalysatormaterial, das verwendet wurde zur Bildung der Elektrokatalysatorschicht auf dem Gasdiffusionssubstrat wurde bereitgestellt wie in Vergleichsbeispiel 1.

[0036] Eine Schicht des Elektrokatalysatormaterial wurde dann auf die Oberfläche des gefüllten Vlies-Gasdiffusionssubstrats aufgebracht, um eine Beladung von 0,59 mg Platin/cm^2 zu ergeben.

[0037] Die Elektrode bildete die Kathode einer MEA, wobei die Platinkatalysatorschicht gebunden ist an die Membranelektrolytfläche. Die eingesetzte Membran war DuPont Nafion®112. Das Ergebnis von dem Test in einer Einzelzelle mit Sauerstoff ist in Fig. 1 gezeigt.

Beispiel 3

[0038] Das partikuläre Material (das Füllergrundmaterial), das verwendet wird zum Einbetten in dem Fasernetzwerk wurde bereitgestellt durch Dispergieren oder Verteilen von 74 Gewichtsteilen Acetylen-Ruß (Shawinigan-Ruß von Chevron Chemicals, Houston, Texas, USA) in 2500 Teilen Wasser. Dazu wurden 6 Gewichtsteile Polytetrafluorethylen (PTFE) als Dispersion in Wasser (ICI Fluon Dispersion GP1, 64 Gew.-% Feststoffsuspension) gegeben, und das Gemisch wurde gerührt und erwärmt, um die PTFE Teilchen in dem Ruß einzuarbeiten. Zu dem erhaltenen ausgeflockten Material wurden 20 Gewichtsteile Kohlenstofffaserwolle (Typ FRC 15 von Le Carbone, Portslade, Sussex, UK) gegeben, und unter Verwendung eines Schaufel-Blattmischers dispergiert, um eine einheitliche Aufschlämmung herzustellen.

[0039] Unter Verwendung des Verfahrens, das im Vergleichsbeispiel 1 dargestellt ist, wurde das modifizierte teilchenförmige oder partikuläre Füllstoffmaterial (oben beschrieben) in eine Schicht oder ein Sheet des mit Teflon versehenen Vlies-Kohlenstofffasermaterials, das hergestellt ist als ein kontinuierliches Gewebe oder Netz wie in Beispiel 1 eingebettet, um eine Kohlenstoffbeladung von 4,8 mg/cm^2 zu ergeben.

[0040] Ein Katalysatormaterial, das verwendet wurde zur Bildung der Elektrokatalysatorschicht auf dem Gasdiffusionssubstrat wurde bereitgestellt wie in Vergleichsbeispiel 1.

[0041] Eine Schicht des Elektrokatalysatormaterial wurde dann auf die Oberfläche des gefüllten Vlies-Gasdiffusionssubstrats aufgebracht, um eine Beladung von 0,62 mg Platin/cm^2 zu ergeben.

[0042] Die Elektrode bildete die Kathode einer MEA, wobei die Platinkatalysatorschicht gebunden ist an die Membranelektrolytfläche. Die eingesetzte Membran war DuPont Nafion®112. Das Ergebnis von dem Test in einer Einzelzelle mit Sauerstoff ist in Fig. 1 gezeigt.

Beispiel 4

[0043] Das partikuläre Material (das Füllergrundmaterial), das verwendet wird zum Einbetten in dem Fasernetzwerk wurde bereitgestellt durch Dispergieren oder Verteilen von 84 Gewichtsteilen Acetylen-Ruß (Shawinigan-Ruß von Chevron Chemicals, Houston, Texas, USA) in 2500 Teilen Wasser. Dazu wurden 6 Gewichtsteile Polytetrafluorethylen (PTFE) als Dispersion in Wasser (ICI Fluon Dispersion GP1, 64 Gew.-% Feststoffsuspension) gegeben, und das Gemisch wurde gerührt und erwärmt, um die PTFE Teilchen in den Ruß einzuarbeiten. Zu dem erhaltenen ausgeflockten Material wurden 10 Gewichtsteile Ketjenblack-Ruß (Typ EC300J KLB von Akzo Nobel, Walton-on-Thames, Surrey, UK) gegeben, und unter Verwendung eines Schaufel-Blattmischers dispergiert, um eine einheitliche Aufschlämmung herzustellen.

[0044] Unter Verwendung des Verfahrens, das im Vergleichsbeispiel 1 dargestellt ist, wurde das modifizierte teilchenförmige oder partikuläre Füllstoffmaterial (oben beschrieben) in eine Schicht oder ein Sheet des mit Teflon versehenen Vlies-Kohlenstofffasermaterials eingebettet, das hergestellt ist als ein kontinuierliches Gewebe oder Netz, um eine Kohlenstoffbeladung von 4,46 mg/cm^2 zu ergeben.

[0045] Ein Katalysatormaterial, das verwendet wurde zur Bildung der Elektrokatalysatorschicht auf dem Gasdiffusionssubstrat wurde bereitgestellt wie in Vergleichsbeispiel 1.

[0046] Eine Schicht des Elektrokatalysatormaterial wurde dann auf die Oberfläche des gefüllten Vlies-Gasdiffusionssubstrats aufgebracht, um eine Beladung von 0,89 mg Platin/cm^2 zu ergeben.

[0047] Die Elektrode bildete die Kathode einer MEA, wobei die Platinkatalysatorschicht gebunden ist an die Membranelektrolytfläche. Die eingesetzte Membran war DuPont Nafion®112. Das Ergebnis von dem Test in einer Einzelzelle mit Sauerstoff ist in Fig. 1 gezeigt.

[0048] Das Zellpotenzial gegenüber der Stromdichteleistung von Vergleichsbeispiel 1, gezeigt in Fig. 1, ist typisch für die Wasserstoff/Sauerstoffleistung einer Elektrode, die hergestellt ist durch Befüllung eines Vlies-Kohlenstofffasergewebes oder -netzes mit einem Füllergrundmaterial. Die Gasdiftusionseigenschaften von solchen Substraten sind sehr gut, mit dem Abfallen in der H_2/O_2-Leistung oberhalb von 1200 mA/cm^2 aufgrund des Unvermögens der Stukturen, genügend Wasser zurückzuhalten, um eine optimale Hydratation der Membran aufrecht zu erhalten, eher als beschränkten Sauerstoffmassentransport in die Kathode, wenn bei hohen Stromdichten gearbeitet wird. Diese geringere Membranhydratation verursacht einen erhöhten Ohmschen Verlust über die Membran und als Ergebnis ein niedrigeres Zellpotenzial bei einer gegebenen Stromdichte.

[0049] Die Einverleibung von Modifikationsmaterialien in das Füllergrundmaterial, das verwendet wird bei herkömmlichen Vlies-Kohlenstoffstrukturen überwindet die Nachteile oder Probleme der Wasserretention oder der Zurückhaltung von Wasser in der Membran und hält eine Membranhydratation aufrecht bis zu hohen Stromdichten. Dies verbessert die Leistung bei hohen oder höheren Stromdichten wie gezeigt durch die relative Leistung von Vergleichsbeispiel 1 und der Beispiele 1, 2, 3 und 4 in Fig. 1.

Patentansprüche

1. Gasdiffusionssubstrat, umfassend eine poröse Struktur und ein Füllmaterial, dadurch gekennzeichnet, dass das Füllmaterial (i) ein Füllergrundmaterial, das elektrisch leitend und kohlenstoffhaltig ist, und (ii) ein oder mehr Modifikationsmaterialien umfasst, die in ihrer Natur hydrophil sind in Bezug auf das Füllergrundmaterial (i).

2. Gasdiffusionssubstrat nach Anspruch 1, wobei die ein oder mehr Modifikationsmaterialien die Wasserführungseigenschaften der Struktur verändern.

3. Gasdiffusionssubstrat nach einem beliebigen vorstehenden Anspruch, wobei die ein oder mehr Modifikationsmaterialien im Wesentlichen für sphärische oder faserige Materialien stehen, die auf Kohlenstoff, Glas, Siliciumoxid oder Keramik basieren.

4. Gasdiffusionssubstrat nach Anspruch 3, wobei die ein oder mehr Modifikationsmaterialien im Wesentlichen sphärisch oder faserig sind.

5. Gasdiffusionssubstrat nach einem beliebigen vorstehenden Anspruch, wobei die ein oder mehr Modifikationsmaterialien ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Kohlenstoffwolle oder Kohlenstoffmikrokugeln.

6. Gasdiffusionssubstrat nach einem beliebigen vorstehenden Anspruch, wobei die ein oder mehr Modifikationsmaterialien für Glasmikrokugeln stehen.

7. Gasdiffusionssubstrat nach einem beliebigen vorstehenden Anspruch, wobei die ein oder mehr Modifikationsmaterialien ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Quarzwolle, Siliciumoxidmikrofasern und kolloidaler oder pyrogener Kieselsäure.

8. Gasdiffusionssubstrat nach einem beliebigen vorstehenden Anspruch, wobei die ein oder mehr Modifikationsmaterialien für Keramikblasfasern stehen.

9. Gasdiffusionssubstrat nach einem beliebigen vorstehenden Anspruch, wobei die ein oder mehr Modifikationsmaterialien für Zeolithe stehen.

10. Gasdiffusionssubstrat nach einem beliebigen der Ansprüche 1 bis 4, das zwei oder mehr Modifikationsmaterialien umfasst, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Kohlenstoffwolle, Kohlenstoffmikrokugeln, Glasmikrokugeln, Quarzwolle, Siliziumoxidmikrofasern, kolloidaler oder pyrogener Kieselsäure, Keramikblasfasern und Zeolithen.

11. Gasdiffusionssubstrat nach einem beliebigen vorstehenden Anspruch, wobei die poröse Struktur für ein Gewebe- oder Vliesmaterial steht oder aus einem extrudierten Polymer gebildet ist.

12. Gasdiffusionssubstrat nach einem beliebigen vorstehenden Anspruch, wobei das Füllergrundmaterial ein Gemisch umfasst von partikulärem Kohlenstoff und einem oder mehreren Polymeren.

13. Gasdiffusionssubstrat nach einem beliebigen vorstehenden Anspruch, wobei das Füllergrundmaterial zusätzlich einen Katalysator umfasst, der kein Elektrokatalysator ist.

14. Gasdiffusionselektrode, umfassend ein Gasdiffusionssubstrat, wie in einem der Ansprüche 1 bis 13 beansprucht, und ein Elektrokatalysatormaterial.

15. Gasdiffusionselektrode nach Anspruch 14, wobei das Elektrokatalysatormaterial ein oder mehr elektrokatalytische Bestandteile und ein Polymer umfasst.

16. Gasdiffusionselektrode nach Anspruch 15, wobei der Elektrokatalysatorbestandteil für ein edles Metall oder ein Übergangsmetall als Metall oder Metalloxid, entweder ohne Träger oder mit Träger in einer dispergierten Form auf einem Kohlenstoffträger; einen Kohlenstoff- oder einen organischen Komplex, in der Form eines fein verteilten Pulvers mit hoher Oberfläche oder Faser oder eine Kombination von diesen Varianten steht.

17. Membranelektrodenanordnung, umfassend eine Gasdiffusionselektrode, wie in einem der Ansprüche 14, 15 und 16 beansprucht, eine zweite Gasdiffusionselektrode, die eine Elektrode sein kann, wie in einem der Ansprüche 14, 15 und 16 beansprucht oder auch nicht, und eine feste Polymermembran.

18. Membranelektrodenanordnung, umfassend eine Gasdiffusionselektrode, wie in einem der Ansprüche 14, 15 und 16 beansprucht, ein Gasdiffusionssubstrat, das ein Substrat sein kann oder auch nicht, wie in einem der Ansprüche 1 bis 13 beansprucht, und eine feste Polymermembran, wobei eine Elektrokatalysatorschicht aufgebracht ist auf die Seite der Membran, die dem Gasdiffusionssubstrat zugewandt ist.

19. Membranelektrodenanordnung, umfassend ein Gasdiffusionssubstrat, wie in einem der Ansprüche 1 bis 13 beansprucht, eine Gasdiffusionselektrode, die eine Elektrode, wie in einem der Ansprüche 14, 15 und 16 beansprucht, sein kann oder auch nicht und eine feste Polymermembran, wobei eine Elektrokatalysatorschicht aufgebracht ist auf die Seite der Membran, die dem Gasdiffusionssubstrat zugewandt ist.

20. Membranelektrodenanordnung, umfassend ein Gasdiffusionssubstrat, wie in einem der Ansprüche 1 bis 13 beansprucht, und ein zweites Gasdiffusionssubstrat, das ein Substrat, wie in einem der Ansprüche 1 bis 13 beansprucht, sein kann oder auch nicht, und eine feste Polymermembran, wobei eine Elektrokatalysatorschicht auf beide Seiten der festen Polymermembran aufgebracht ist.

21. Brennstoffzelle, umfassend ein Gasdiffusionssubstrat, wie in einem der Ansprüche 1 bis 13 beansprucht.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

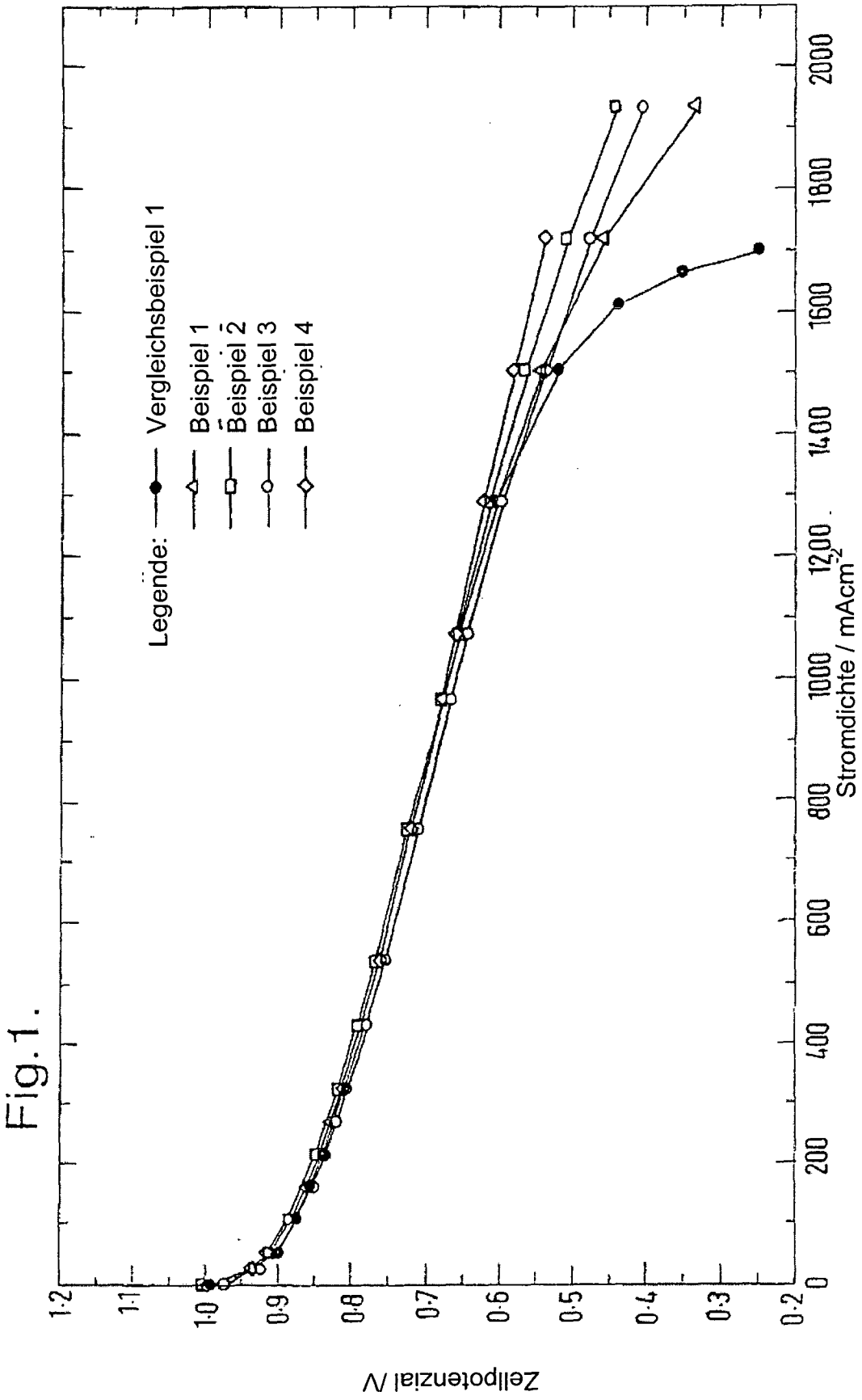


Fig.1.