

(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
07. Januar 2021 (07.01.2021)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2021/001082 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09D 127/18 (2006.01) C25B 1/04 (2006.01)
C09D 135/08 (2006.01) C25B 9/10 (2006.01)
C09D 141/00 (2006.01) H01M 8/102 (2016.01)
H01M 8/1004 (2016.01) H01M 8/1018 (2016.01)
H01M 4/88 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2020/061867

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. April 2020 (29.04.2020)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
19184400.0 04. Juli 2019 (04.07.2019) EP

(71) Anmelder: **HERAEUS DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Heraeusstr. 12-14, 63450 Hanau (DE).

(72) Erfinder: **HASCHÉ, Frédéric**; Heraeus Fuel Cells GmbH, Heraeusstrasse 12 - 14, 63450 Hanau (DE). **NESSLEBERGER, Markus**; Heraeus Fuel Cells GmbH, Heraeusstr. 12-14, 63450 Hanau (DE). **KUWERTZ, Nadia**; Heraeus Fuel Cells GmbH, Heraeusstr. 12-14, 63450 Hanau (DE). **EWEINER, Florian**; Heraeus Fuel Cells GmbH, Heraeusstr. 12-14, 63450 Hanau (DE). **STOICA, Leonard**; Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG, Heraeusstr. 12-14, 63450 Hanau (DE).

(74) Anwalt: **MAIWALD PATENTANWALTS- UND RECHTSANWALTSGESELLSCHAFT MBH**; Elisenhof / Elisenstr. 3, 80335 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,

SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A CATALYST-COATED MEMBRANE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER KATALYSATOR-BESCHICHTETEN MEMBRAN

(57) Abstract: The present invention relates to a method for producing a membrane for a fuel cell or electrolytic cell, in which (i) a liquid coating composition, which contains a supported catalyst containing precious metal and also contains an ionomer, is applied to a polymer electrolyte membrane which contains an ionomer, the ionomer of the liquid coating composition and the ionomer of the polymer electrolyte membrane each being a copolymer which contains as monomer a fluoroethylene and a fluorovinyl ether containing a sulfonic acid group, (ii) the coated polymer electrolyte membrane is heated to a temperature in the range from 178°C to 250°C.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Membran für eine Brennstoff- oder Elektrolysezelle, wobei (i) eine flüssige Beschichtungszusammensetzung, die einen geträgerten Edelmetall-haltigen Katalysator und ein Ionomer enthält, auf eine Polymerelektrolytmembran, die ein Ionomer enthält, aufgebracht wird, wobei das Ionomer der flüssigen Beschichtungszusammensetzung und das Ionomer der Polymerelektrolytmembran jeweils ein Copolymer ist, das als Monomere ein Fluorethylen und einen Sulfonsäuregruppe-haltigen Fluorvinylether enthält, (ii) die beschichtete Polymerelektrolytmembran auf eine Temperatur im Bereich von 178°C bis 250°C erwärmt wird.



WO 2021/001082 A1

5

10

Verfahren zur Herstellung einer Katalysator-beschichteten Membran

15

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Katalysator-beschichteten Membran für eine Brennstoff- oder Elektrolysezelle.

20

Die Membran-Elektroden-Einheit einer PEM-Brennstoff- oder -Elektrolysezelle enthält eine Polymerelektrolytmembran („PEM“), auf deren Vorder- und Rückseite (d.h. ihrer anodischen und kathodischen Seite) jeweils eine Katalysator-haltige Schicht und eine elektrisch leitfähige, poröse Gasdiffusionsschicht (z.B. in Form eines Kohlenstoffpapiers oder Kohlenstofffasergewebes) aufgebracht sind.

25

Die Katalysator-haltige Schicht kann beispielsweise zunächst auf der Gasdiffusionsschicht aufgebracht werden und diese Katalysator-beschichtete Gasdiffusionsschicht wird anschließend mit der Polymerelektrolytmembran verpresst unter Erhalt einer Membran-Elektroden-Einheit. Alternativ kann die Katalysator-haltige Schicht zunächst auf die Membran aufgebracht werden und anschließend wird die beschichtete Membran mit den Gasdiffusionsschichten verbunden. Siehe beispielsweise B. Bladergroen et al., „*Overview of Membrane Electrode Assembly Preparation Methods for Solid Polymer Electrolyte Electrolyzer*“, 2012, DOI: 10.5772/52947.

30

35

Weiterhin ist bekannt, dass die Herstellung einer Katalysator-beschichteten Membran erfolgen kann durch (i) das direkte Aufbringen einer Katalysator-haltigen Zusammensetzung auf die Membran oder alternativ (ii) das sogenannte Decal-Verfahren, bei dem zunächst eine Katalysator-haltige Schicht auf eine Träger- oder Decalfolie aufgebracht und anschließend durch Druck und ausreichend hohe Temperatur von der Decal-Folie auf die Membran übertragen wird. S.H. Akella et al., Scientific Reports, Vol. 8, Artikel-Nr. 12082, 2018, (DOI:10.1038/s41598-018-30215-0) untersuchen den Einfluss verschiedener Transferfolien im Rahmen des Decal-Verfahrens auf die Eigenschaften der Membran-Elektroden-Einheit.

40

45

Beim erstmaligen Betrieb einer Katalysator-beschichteten Membran steht üblicherweise nicht deren volle Leistungsfähigkeit zur Verfügung. Diese entwickelt sich erst im Laufe der Zeit. Hierfür werden sogenannte Aktivierungsprozeduren

5 (engl.: „break-in“ oder „conditioning“) genutzt. Diese sind aber zeitintensiv und verlangen den Einsatz von Ressourcen.

US 2017/271693 A1 beschreibt ein Verfahren zur Aktivierung von Brennstoffzellen, wobei wiederholt ein cyclo-voltammetrischer Puls hoher Stromstärke an die
10 Brennstoffzelle angelegt wird.

US 9,735,441 B2 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer Katalysator-beschichteten Membran, wobei eine Katalysator-haltige Tinte direkt auf die Membran aufgebracht und anschließend durch eine Druck- und Temperaturbehandlung (345-
15 10342 kPa; 130-146°C) eine sehr dünne Katalysatorschicht auf der Membran erhalten wird.

Bei den PEM-Brennstoffzellen wird zwischen Niedertemperatur- und Hochttemperatur-Brennstoffzellen unterschieden. Die NT-PEM-Brennstoffzellen
20 enthalten üblicherweise ein fluoriertes, Sulfonsäuregruppen enthaltendes Polymer als Ionomer und können bei Temperaturen von bis etwa 80°C betrieben werden. Fluorierte, Sulfonsäuregruppen enthaltende Ionomere für PEM-Brennstoffzellen werden beispielsweise von A. Kusoglu und A.Z. Weber in Chem. Rev., 2017, 117, S. 987-1104, beschrieben. HT-Brennstoffzellen enthalten beispielsweise
25 Phosphorsäure als Elektrolyt und ein basisches Polymer wie z.B. ein Polyimid als Matrix, um die Säure zu binden. HT-PEM-Brennstoffzellen werden beispielsweise bei Temperaturen im Bereich von 130-220°C betrieben. Durch die Anwesenheit der starken anorganischen Säure kann es zu einer Degradierung des Katalysatormaterials (z.B. des Trägermaterials, auf dem das Edelmetall dispergiert
30 ist) kommen.

WO 2007/028626 A1 beschreibt ein Verfahren zur Konditionierung einer Membran-Elektroden-Einheit, wobei die Membran eine anorganische Sauerstoffsäure des Phosphors und/oder Schwefels und ein basisches Polymer (insbesondere ein
35 Polybenzimidazol) enthält. Nach der Laminierung der Polymerelektrolytmatrix und der Elektroden zu einer Membran-Elektroden-Einheit erfolgt eine Konditionierung in einem Temperaturbereich von 60°C bis 300°C.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die möglichst effiziente Herstellung
40 einer Katalysator-beschichteten Membran für eine Brennstoff- oder Elektrolysezelle, wobei diese Membran bereits im erstmaligen Betrieb eine hohe Leistungsfähigkeit zeigen sollte, so dass eine aufwändige Aktivierungsbehandlung entfallen oder zumindest in ihrem Umfang reduziert werden kann.

45 Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung einer Membran für eine Brennstoff- oder Elektrolysezelle, wobei
(i) eine flüssige Beschichtungszusammensetzung, die einen geträgerten Edelmetall-haltigen Katalysator und ein Ionomer enthält, auf eine Polymerelektrolytmembran, die ein Ionomer enthält, aufgebracht wird, so dass eine

- 5 beschichtete Polymerelektrolytmembran, auf deren Vorder- und/oder Rückseite eine Katalysator-haltige Schicht vorliegt, erhalten wird, wobei das Ionomer der flüssigen Beschichtungszusammensetzung und das Ionomer der Polymerelektrolytmembran jeweils ein Copolymer ist, das als Monomere ein Fluorethylen und einen Sulfonsäuregruppe-haltigen Fluorvinylether enthält,
- 10 (ii) die beschichtete Polymerelektrolytmembran thermisch behandelt wird, indem sie auf eine Temperatur im Bereich von 178°C bis 250°C erwärmt wird.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird eine flüssige Katalysator-haltige Beschichtungszusammensetzung direkt auf die Polymerelektrolytmembran („PEM“)

15 appliziert. Ein Transferschritt unter Verwendung einer Decal-Folie bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck ist also nicht erforderlich. Die im Direktdruckverfahren beschichtete Membran kann außerdem einen niedrigeren elektrischen Widerstand aufweisen, so dass sich ein höherer Wirkungsgrad realisieren lässt. Das Ionomer ist ein fluoriertes, Sulfonsäuregruppen-haltiges

20 Polymer, wie es üblicherweise in Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzellen Anwendung findet. Obwohl die thermische Behandlung der Katalysator-beschichteten Membran bei 178°C bis 250°C und somit signifikant oberhalb der üblichen Betriebstemperatur stattfindet, wurde in der vorliegenden Erfindung überraschend festgestellt, dass mit dieser thermischen Behandlung eine Membran

25 erhalten wird, die bereits im erstmaligen Betrieb eine hohe Leistungsfähigkeit aufweist. Eine aufwändige Aktivierungsbehandlung in der Brennstoff- oder Elektrolysezelle kann somit entfallen oder zumindest in ihrem Umfang deutlich reduziert werden. Außerdem zeigt eine durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellte Membran in einer PEM-Brennstoffzelle eine verbesserte Performance im

30 Hoch-Strombereich (Massentransportbereich).

Copolymere, die als Monomere ein Fluorethylen und einen Sulfonsäuregruppe-haltigen Fluorvinylether enthalten und als Ionomere in PEM-Brennstoffzellen fungieren können, sind dem Fachmann allgemein bekannt und lassen sich durch

35 bekannte Verfahren herstellen oder sind kommerziell erhältlich. Eine Übersicht zu diesen Ionomeren findet sich z.B. in folgender Publikation: A. Kusoglu und A.Z. Weber in Chem. Rev., 2017, 117, S. 987-1104.

In dem Ionomer der flüssigen Beschichtungszusammensetzung und/oder dem

40 Ionomer der Polymerelektrolytmembran ist das Fluorethylen beispielsweise ein Tetrafluorethylen, d.h. $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$.

In dem Ionomer der flüssigen Beschichtungszusammensetzung und/oder dem Ionomer der Polymerelektrolytmembran kann der Sulfonsäuregruppe-haltige

45 Fluorvinylether beispielsweise perfluoriert sein.

In dem Ionomer der flüssigen Beschichtungszusammensetzung und/oder dem Ionomer der Polymerelektrolytmembran weist der Sulfonsäuregruppe-haltige Fluorvinylether beispielsweise folgende Formel (I) auf:

5 $-\text{CF}(\text{OR})-\text{CF}_2-$ (I)
wobei
R die folgende Formel (II) aufweist:
 $-(\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O})_x-(\text{CF}_2)_y-\text{SO}_3\text{H}$ (II)
mit $x = 0-3$ und $y = 1-5$.

10

Gemäß einer beispielhaften Ausführungsform sind $x = 0-3$ und $y = 2-5$.

Gemäß einer weiteren beispielhaften Ausführungsform sind $x = 0$ oder 1 und $y = 1-5$.

15 Beispielsweise sind $x = 1$ und $y = 2$; oder $x = 0$ und $y = 2, 3$ oder 4 .

Neben dem Fluorethylen und dem Sulfonsäuregruppe-haltigen Fluorvinylether kann das Copolymer optional noch mindestens ein weiteres Monomer enthalten. Alternativ ist es aber auch möglich, dass das Copolymer kein weiteres Monomer enthält.

20

Das Ionomer der flüssigen Zusammensetzung und das Ionomer der Polymerelektrolytmembran können identisch sein. Alternativ können sich die beiden Ionomere in mindestens einer ihrer Eigenschaften unterscheiden, beispielsweise in ihrem Molekulargewicht. Beispielsweise kann das in der Polymerelektrolytmembran vorliegende Ionomer ein höheres mittleres Molekulargewicht aufweisen als das in der flüssigen Beschichtungszusammensetzung vorliegende Ionomer. In der Polymerelektrolytmembran kann optional noch ein weiteres Ionomer vorliegen. Alternativ kann es im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt sein, dass die PEM kein weiteres Ionomer enthält.

30

Bevorzugt enthält die PEM kein Polymer, das ein basisches Monomer (beispielsweise ein Stickstoff-haltiges Monomer wie z.B. ein Stickstoff-haltiges heterocyclisches Monomer) enthält.

35 In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Polymerelektrolytmembran keine anorganische Sauerstoffsäure des Phosphors (wie z.B. Phosphorsäure) und/oder des Schwefels (wie z.B. Schwefelsäure).

40 Zur Verbesserung der mechanischen Festigkeit und Formstabilität kann die Polymerelektrolytmembran optional noch weitere Komponenten enthalten, beispielsweise ein Polytetrafluorethylen in Form eines Netzes.

45 Geträgerte Edelmetall-haltige Katalysatoren für Brennstoff- oder Elektrolysezellen sind dem Fachmann bekannt. Das Edelmetall ist bevorzugt ein Platinmetall (Pt, Pd, Ir, Rh, Ru oder Os). Das Edelmetall kann in elementarer Form oder als Legierung vorliegen. Als Trägermaterial fungiert beispielsweise ein Kohlenstoffmaterial oder ein Oxid (z.B. ein Übergangsmetalloxid wie Titandioxid). Ein Kohlenstoffmaterial ist dabei bevorzugt. Ein beispielhafter geträgerter Katalysator für eine Brennstoff- oder Elektrolysezelle wird in EP 2954951 A1 beschrieben.

5

Die flüssige Beschichtungszusammensetzung ist bevorzugt eine wässrige Beschichtungszusammensetzung. Neben Wasser kann die Beschichtungszusammensetzung noch ein oder mehrere organische Lösungsmittel, beispielsweise einen C₁₋₄-Alkohol wie Methanol, Ethanol oder n-Propanol enthalten.

10

Beispielsweise enthält die flüssige Beschichtungszusammensetzung den geträgerten Edelmetall-haltigen Katalysator in einer Menge von 5-20 Gew%, das Ionomer in einer Menge von 2-8 Gew% und Wasser in einer Menge von mindestens 60 Gew% sowie einen C₁₋₄-Alkohol (insbesondere Methanol, Ethanol oder n-Propanol oder ein

15

Gemisch aus mindestens zwei dieser Alkohole) in einer Menge von 10-20 Gew%.

Das Aufbringen der flüssigen Beschichtungszusammensetzung auf die Polymerelektrolytmembran kann über herkömmliche, dem Fachmann bekannte Verfahren erfolgen. Beispielsweise wird die flüssige

20

Beschichtungszusammensetzung durch eine Düse (z.B. eine Schlitzdüse), ein Raket, eine Walze, einen Stab (z.B. einen Meyer-Stab), eine Sprühvorrichtung, Siebdruck, Offset-Druck, Schablonendruck, Rasterdruck oder eine Kombination von mindestens zwei dieser Beschichtungsmethoden aufgebracht.

25

Die flüssige Beschichtungszusammensetzung kann beispielsweise sowohl auf der Vorderseite wie auch auf der Rückseite der Polymerelektrolytmembran aufgebracht werden. Dieses Aufbringen kann gleichzeitig oder auch nacheinander erfolgen.

30

Alternativ ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch möglich, die flüssige Beschichtungszusammensetzung als eine erste Beschichtungszusammensetzung nur auf der Vorderseite der Polymerelektrolytmembran aufzubringen und auf der gegenüberliegenden Seite eine zweite flüssige Beschichtungszusammensetzung aufzubringen, wobei die erste Beschichtungszusammensetzung und die zweite Beschichtungszusammensetzung unterschiedlich sind. Die erste

35

Beschichtungszusammensetzung und die zweite Beschichtungszusammensetzung können gleichzeitig oder zu unterschiedlichen Zeiten aufgebracht werden. Wie die erste Beschichtungszusammensetzung kann auch die zweite Beschichtungszusammensetzung einen geträgerten Edelmetall-haltigen Katalysator und ein Ionomer enthalten. Hinsichtlich der bevorzugten Eigenschaften dieser beiden

40

Komponenten kann auf die obigen Ausführungen verwiesen werden. Beispielsweise unterscheiden sich die beiden Beschichtungszusammensetzungen in dem Gehalt an geträgertem Edelmetall-haltigen Katalysator.

45

Beim Aufbringen der flüssigen Beschichtungszusammensetzung weist die Polymerelektrolytmembran beispielsweise eine Temperatur im Bereich von 20-120°C, bevorzugt 20-70°C auf.

Nach dem Aufbringen der flüssigen Beschichtungszusammensetzung und vor der thermischen Behandlung bei 178°C-250°C in Schritt (ii) kann die beschichtete PEM

- 5 optional noch einem Trocknungsschritt unterzogen werden. Für die Trocknung beträgt die Temperatur der Polymerelektrolytmembran beispielsweise 20°C bis 120°C. Die Dauer der Trocknung beträgt beispielsweise 1-10 Minuten.

10 Die auf der beschichteten Polymerelektrolytmembran vorliegende Katalysator-haltige Schicht weist vor dem Trocknen beispielsweise eine Dicke im Bereich von 40-300 µm auf. Auf der anodischen Seite der PEM beträgt die Dicke vor dem Trocknen beispielsweise 40-100 µm, während die Dicke auf kathodischer Seite vor dem Trocknen beispielsweise 200-300 µm beträgt. Nach dem Trocknen weist die auf der beschichteten Polymerelektrolytmembran vorliegende Katalysator-haltige Schicht
15 beispielsweise eine Dicke im Bereich von 1-30 µm auf (auf anodischer Seite der PEM z.B. 1-10 µm und auf kathodischer Seite z.B. 5-30 µm).

Während des Trocknens ist die beschichtete Polymerelektrolytmembran bevorzugt keinem externen Druck ausgesetzt.

20

In Schritt (ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die beschichtete Polymerelektrolytmembran auf eine Temperatur im Bereich von 178°C bis 250°C erwärmt.

- 25 Wie nachfolgend noch eingehender beschrieben, wird durch die thermische Behandlung in Schritt (ii) eine Membran erhalten, die
- bereits im erstmaligen Betrieb in der Zelle eine hohe Leistungsfähigkeit aufweist, wodurch eine aufwändige Aktivierungsbehandlung in der Brennstoff- oder Elektrolysezelle entfallen oder zumindest in ihrem Umfang deutlich reduziert werden
30 kann, und
 - eine deutlich verbesserte Performance im Hoch-Strombereich (Massentransportbereich) zeigt.

Hinsichtlich einer energieeffizienten Verfahrensführung kann es beispielsweise
35 vorteilhaft sein, die thermische Behandlung bei 178-210°C durchzuführen. Das erfindungsgemäße Verfahren kann aber auch durchgeführt werden, indem die Polymerelektrolytmembran für die thermische Behandlung auf eine Temperatur von 200-250°C oder 220-250°C oder 230-250°C erwärmt wird.

- 40 Die auf 178°C bis 250°C erwärmte beschichtete Polymerelektrolytmembran wird beispielsweise für eine Zeitdauer von 1 Sekunde bis 5 Minuten in diesem Temperaturbereich gehalten. Während der thermischen Behandlung in Schritt (ii) wird die beschichtete Polymerelektrolytmembran bevorzugt keinem externen Druck ausgesetzt.

45

Das Erwärmen der beschichteten Polymerelektrolytmembran auf die erforderliche Temperatur kann durch herkömmliche, dem Fachmann allgemein bekannte Vorrichtungen erfolgen. Beispielsweise erfolgt die thermische Behandlung in einem Ofen und/oder durch einen Strahler (z.B. einen IR-Strahler).

5

Bevorzugt erfolgt die thermische Behandlung bei 178-250°C strom- und spannungsfrei, d.h. die beschichtete Polymerelektrolytmembran ist während der thermischen Behandlung nicht mit einer Strom- oder Spannungsquelle verbunden. Bevorzugt erfolgt die thermische Behandlung der beschichteten

10

Polymerelektrolytmembran außerhalb einer Brennstoff- oder Elektrolysezelle.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Membran kann beispielsweise in einer Wasserstoff- oder Methanol-Brennstoffzelle oder einer Wasserelektrolysezelle verwendet werden.

15

Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Herstellung einer Brennstoff- oder Elektrolysezelle, umfassend:

- die Herstellung der Membran gemäß dem oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren,
- 20 - Einbau der Membran in eine Brennstoff- oder Elektrolysezelle.

Anhand der folgenden Beispiele wird die Erfindung eingehender erläutert.

Beispiele

25

In allen Beispielen wurde ein geträgerter Platinkatalysator (Kohlenstoff als Trägermaterial) verwendet.

Beispiel 1

30

Es wurde eine Polymerelektrolytmembran verwendet, deren Ionomer ein Copolymer aus Tetrafluorethylen und einem perfluorierten Sulfonsäuregruppe-haltigen Vinylether ist. Die Membran ist kommerziell erhältlich unter der Bezeichnung MX820.15 von der Firma Gore.

35

Es wurde eine wässrige Beschichtungszusammensetzung hergestellt. Diese enthielt den geträgerten Platinkatalysator in einer Menge von 7,19 Gew% und ein Ionomer in einer Menge von 4,05 Gew%. Das Ionomer war ein Copolymer aus Tetrafluorethylen und einem perfluorierten Sulfonsäuregruppe-haltigen Vinylether, der sich durch folgende Formel wiedergeben lässt:

40



wobei

R folgende Formel aufweist: $-(\text{CF}_2)_4-\text{SO}_3\text{H}$

45

Die wässrige Beschichtungszusammensetzung wurde durch ein Spaltrakel mit einer Spalthöhe von 175 µm nacheinander auf der Vorder- und Rückseite der Membran bei 40°C aufgebracht und getrocknet.

5 Auf diese Weise wurden mehrere beschichtete Membrane hergestellt. Anschließend wurde jede dieser Katalysator-beschichteten Membrane einer thermischen Behandlung unterzogen, wobei aber die Membrane auf unterschiedliche Temperaturen erwärmt wurden.

10 Membran 1.1: Erwärmung auf 150°C
Membran 1.2: Erwärmung auf 160°C
Membran 1.3: Erwärmung auf 170°C
Membran 1.4: Erwärmung auf 180°C

15 Alle Membrane wurden über eine Zeitdauer von 4 Minuten in einem Trockenschrank erwärmt.

Für jede dieser 4 Membrane wurde anschließend die Stromdichte als Funktion der Zeit bestimmt, um das „Break-In“-Verhalten zu beobachten. Dazu wurde auf jede
20 Seite der beschichteten Membran je eine handelsübliche Gasdiffusionsschicht (28BC von SGL Carbon) gelegt und diese Anordnung in einer Testzelle mit 20% Kompression verbaut. Die Testzelle umfasst beheizbare Endplatten sowie goldbeschichtete Stromabnehmer und Gasverteilungplatten aus Graphit. Nach dem Einbau in eine Testanlage (G40 von Greenlight Innovation) wurden folgende
25 Bedingungen eingestellt: Zelltemperatur 60°C; relative Eingangsfeuchte der Gase auf Anode und Kathode 100%; Eingangsdruck auf Anode und Kathode 150 kPa (abs.); Gasfluss an der Anode 1394 Normkubikzentimeter Wasserstoff; Gasfluss an der Kathode 3323 Normkubikzentimeter Luft.

Der Break-In, wie in den Figuren 1 und 3 zu sehen, besteht aus 8 identischen
30 spannungsgeführten Lastzyklen mit folgendem Profil: 45min bei 0,6V, 5min bei 0,95V und 10min bei 0,85V.

Figur 1 zeigt die Ergebnisse dieser Messungen.

35 Die thermische Behandlung bei 180°C führt zu einer deutlichen Leistungssteigerung in feuchten Betriebsbedingungen und zu einer Performancestabilisierung, die nicht erst nach mehreren Zyklen, sondern sehr frühzeitig einsetzt. Ein sog. „Pre-Conditioning“- oder ein „Break-In“-Schritt zur Aktivierung der Membran kann daher entfallen.

40 Für jede der Membrane 1.1 bis 1.4 wurde außerdem die Polarisationskurve (Zellenspannung als Funktion der Stromdichte) unter SAE-Bedingungen (Zelltemperatur 80°C; relative Eingangsfeuchte der Gase auf Anode und Kathode 66%; Eingangsdruck auf Anode und Kathode 170 kPa (abs.); Gasfluss an der Anode
45 1000 Normkubikzentimeter Wasserstoff; Gasfluss an der Kathode 5000 Normkubikzentimeter Luft) bestimmt. Die Ergebnisse werden in Figur 2 gezeigt. Es zeigt sich für die Membran, die auf 180°C erwärmt wurde, gegenüber den bei niedrigerer Temperatur behandelten Membranen eine deutliche Steigerung im hohen Strombereich ($>0,6 \text{ A/cm}^2$).

5

Beispiel 2

Die Polymerelektrolytmembran in Beispiel 2 entsprach der in Beispiel 1 verwendeten Polymerelektrolytmembran.

10

Es wurde eine wässrige Beschichtungszusammensetzung hergestellt. Diese enthielt den geträgerten Platinkatalysator in einer Menge von 5 Gew% und ein Ionomer in einer Menge von 2,24 Gew%. Das Ionomer war ein Copolymer aus Tetrafluorethylen und einem perfluorierten Sulfonsäuregruppe-haltigen Vinylether, der sich durch

15 folgende Formel wiedergeben lässt:



wobei

R folgende Formel aufweist: $\text{-(CF}_2\text{)}_2\text{-SO}_3\text{H}$

20

Die wässrige Beschichtungszusammensetzung wurde durch ein Spaltrakel mit einer Spalthöhe von 100 µm auf der Vorder- und 300 µm auf der Rückseite der Membran bei 40°C aufgebracht und getrocknet.

Auf diese Weise wurden mehrere beschichtete Membrane hergestellt. Anschließend wurde jede dieser Katalysator-beschichteten Membrane einer thermischen Behandlung unterzogen, wobei aber die Membrane auf unterschiedliche Temperaturen erwärmt wurden.

25

Membran 2.1: Erwärmung auf 155°C

30

Membran 2.2: Erwärmung auf 175°C

Membran 2.3: Erwärmung auf 205°C

Alle Membrane wurden über eine Zeitdauer von 4 Minuten in einem Trockenschrank erwärmt.

35

Für jede dieser 4 Membrane wurde anschließend die Stromdichte als Funktion der Zeit bestimmt.

Figur 3 zeigt die Ergebnisse dieser Messungen.

40

Die thermische Behandlung bei 205°C führt zu einer deutlichen Leistungssteigerung in feuchten Betriebsbedingungen und zu einer Performancestabilisierung, die nicht erst nach mehreren Zyklen, sondern sehr frühzeitig einsetzt. Ein sog. „Pre-Conditioning“- oder ein „Break-In“-Schritt zur Aktivierung der Membran kann daher entfallen.

45

5

Ansprüche

1. Ein Verfahren zur Herstellung einer Membran für eine Brennstoff- oder Elektrolysezelle, wobei
 - (i) eine flüssige Beschichtungszusammensetzung, die einen geträgerten Edelmetall-haltigen Katalysator und ein Ionomer enthält, auf eine Polymerelektrolytmembran, die ein Ionomer enthält, aufgebracht wird, so dass eine beschichtete Polymerelektrolytmembran, auf deren Vorder- und/oder Rückseite eine Katalysator-haltige Schicht vorliegt, erhalten wird, wobei das Ionomer der flüssigen Beschichtungszusammensetzung und das Ionomer der Polymerelektrolytmembran jeweils ein Copolymer ist, das als Monomere ein Fluorethylen und einen Sulfonsäuregruppe-haltigen Fluorvinylether enthält,
 - (ii) die beschichtete Polymerelektrolytmembran thermisch behandelt wird, indem sie auf eine Temperatur im Bereich von 178°C bis 250°C erwärmt wird.
2. Das Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Fluorethylen ein Tetrafluorethylen ist; und/oder wobei der Sulfonsäuregruppe-haltige Fluorvinylether die Formel (I) aufweist:

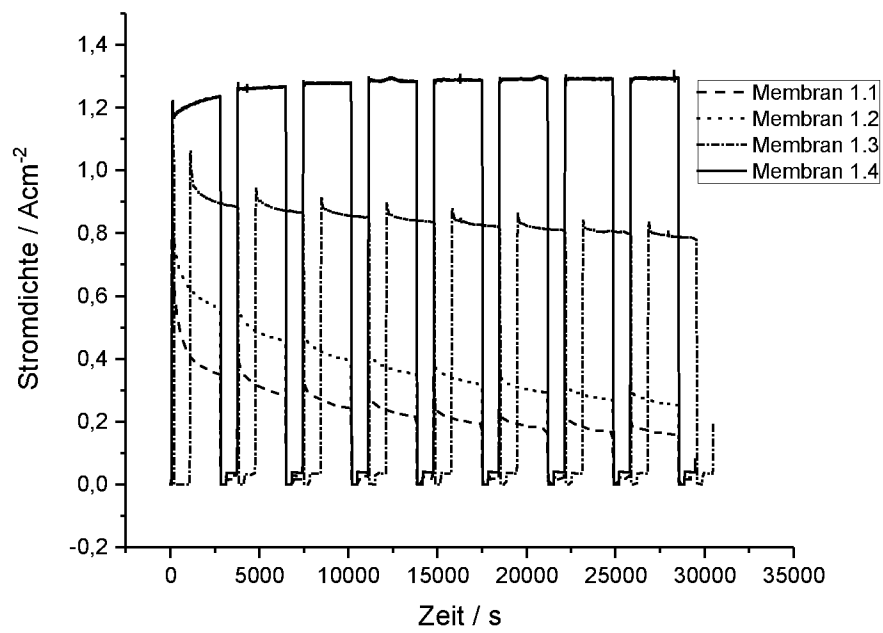
$$\text{-CF(OR)-CF}_2\text{-} \quad (\text{I})$$
 wobei
 R die folgende Formel (II) aufweist:

$$\text{-(CF}_2\text{-CF(CF}_3\text{)-O)}_x\text{-(CF}_2\text{)}_y\text{-SO}_3\text{H} \quad (\text{II})$$
 mit $x = 0\text{-}3$ und $y = 1\text{-}5$.
3. Das Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Polymerelektrolytmembran kein weiteres Ionomer enthält; und/oder die Polymerelektrolytmembran keine anorganische Sauerstoffsäure des Phosphors und/oder des Schwefels enthält.
4. Das Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei in dem Polymerelektrolytmembran kein Polymer vorliegt, das ein basisches Monomer enthält.
5. Das Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Edelmetall ein Platinmetall ist und der geträgerte Katalysator als Trägermaterial ein Kohlenstoffmaterial oder ein Oxid enthält.
6. Das Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die flüssige Beschichtungszusammensetzung eine wässrige Beschichtungszusammensetzung ist.
7. Das Verfahren nach Anspruch 6, wobei die wässrige Beschichtungszusammensetzung den geträgerten Edelmetall-haltigen Katalysator in einer Menge von 5-20 Gew%, das Ionomer in einer Menge von 2-8 Gew% und Wasser in einer Menge von mindestens 60 Gew% sowie einen C₁₋₄-Alkohol in einer Menge von 10-20 Gew% enthält.

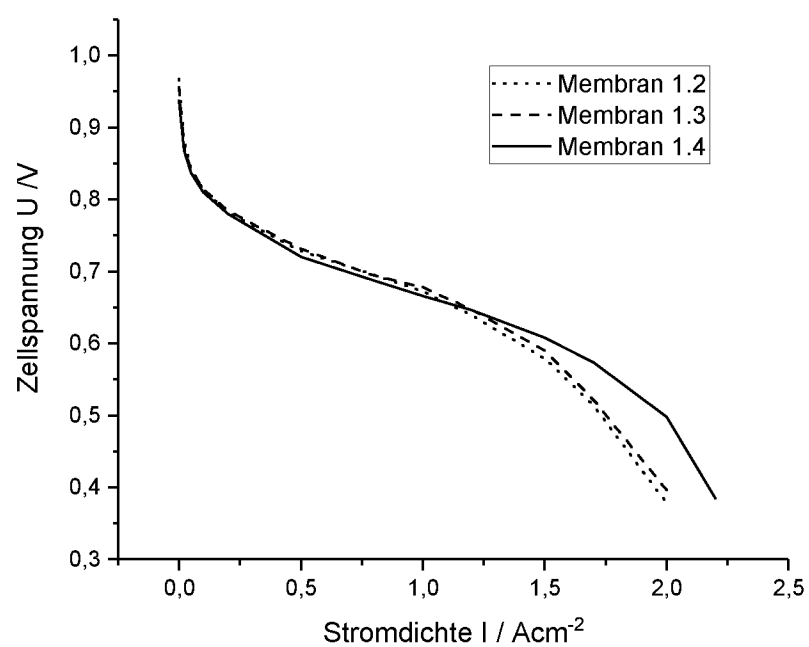
5

8. Das Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die flüssige Beschichtungszusammensetzung auf die Polymerelektrolytmembran durch eine Düse, ein Rakel, eine Walze, einen Stab, eine Sprühvorrichtung, einen Siebdruck, einen Offset-Druck, einen Schablonendruck oder einen Rasterdruck oder eine Kombination von mindestens zwei dieser Beschichtungsmethoden aufgebracht wird.
9. Das Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die beschichtete Polymerelektrolytmembran vor der thermischen Behandlung in Schritt (ii) einem Trocknungsschritt unterzogen wird.
10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die in Schritt (ii) auf 178°C bis 250°C erwärmte beschichtete Polymerelektrolytmembran für eine Zeitdauer von 1 Sekunde bis 5 Minuten in diesem Temperaturbereich gehalten wird.
11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Brennstoffzelle eine Wasserstoff-Brennstoffzelle oder eine Methanol-Brennstoffzelle ist; oder wobei die Elektrolysezelle eine Wasserelektrolysezelle ist.

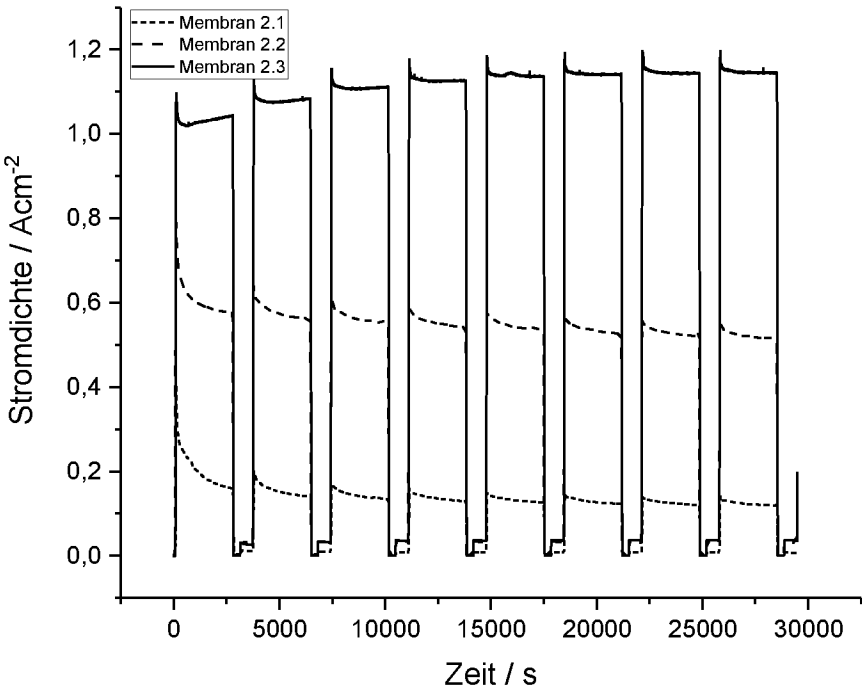
25



Figur 1



Figur 2



Figur 3

SEITE BEABSICHTIG LEER GELASSEN

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/061867

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 127/18(2006.01)i; **C09D 135/08**(2006.01)i; **C09D 141/00**(2006.01)i; **H01M 8/1004**(2016.01)i; **H01M 4/88**(2006.01)i; **C25B 1/04**(2006.01)i; **C25B 9/10**(2006.01)i; **H01M 8/102**(2016.01)i; **H01M 8/1018**(2016.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D; H01M; C09J

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5399184 A (HARADA HIROYUKI [JP]) 21 March 1995 (1995-03-21) column 1, lines 7-13 column 2, lines 50-60 column 3, line 5 - column 4, line 11; example 1	1-11
X	EP 2774203 A1 (SOLVICORE GMBH & CO KG [DE]) 10 September 2014 (2014-09-10) paragraphs [0001], [0018] - [0019], [0023], [0028] - [0031]; example 1	1-11
X	US 5882810 A (MUSSELL ROBERT D [US] ET AL) 16 March 1999 (1999-03-16) column 1, lines 11-16, 37-64 column 3, lines 5-19; example 1	1-11
A	WO 9215121 A1 (US ENERGY [US]) 03 September 1992 (1992-09-03) page 1, lines 6-10 page 3, lines 16-18 page 5, lines 1-12 page 11, line 13 - page 12, line 16; claim 11	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 June 2020

Date of mailing of the international search report

13 July 2020

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Eigner, Markus

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2020/061867

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	5399184	A	21 March 1995	NONE			
EP	2774203	A1	10 September 2014	CA	2853881	A1	10 May 2013
				CN	103858263	A	11 June 2014
				EP	2774203	A1	10 September 2014
				JP	6387303	B2	05 September 2018
				JP	2015502630	A	22 January 2015
				JP	2017224607	A	21 December 2017
				JP	2018170279	A	01 November 2018
				KR	20140096274	A	05 August 2014
				US	2014315121	A1	23 October 2014
				WO	2013064640	A1	10 May 2013
US	5882810	A	16 March 1999	NONE			
WO	9215121	A1	03 September 1992	CA	2080913	A1	20 August 1992
				DE	69221881	T2	29 January 1998
				EP	0600888	A1	15 June 1994
				US	5234777	A	10 August 1993
				WO	9215121	A1	03 September 1992

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C09D127/18 C09D135/08 C09D141/00 H01M8/1004 H01M4/88	
ADD.	C25B1/04 C25B9/10 H01M8/102 H01M8/1018	
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C09D H01M C09J		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 399 184 A (HARADA HIROYUKI [JP]) 21. März 1995 (1995-03-21) Spalte 1, Zeilen 7-13 Spalte 2, Zeilen 50-60 Spalte 3, Zeile 5 - Spalte 4, Zeile 11; Beispiel 1 -----	1-11
X	EP 2 774 203 A1 (SOLVICORE GMBH & CO KG [DE]) 10. September 2014 (2014-09-10) Absätze [0001], [0018] - [0019], [0023], [0028] - [0031]; Beispiel 1 -----	1-11
X	US 5 882 810 A (MUSSELL ROBERT D [US] ET AL) 16. März 1999 (1999-03-16) Spalte 1, Zeilen 11-16, 37-64 Spalte 3, Zeilen 5-19; Beispiel 1 ----- -/-	1-11
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
30. Juni 2020		13/07/2020
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Eigner, Markus

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 92/15121 A1 (US ENERGY [US]) 3. September 1992 (1992-09-03) Seite 1, Zeilen 6-10 Seite 3, Zeilen 16-18 Seite 5, Zeilen 1-12 Seite 11, Zeile 13 - Seite 12, Zeile 16; Anspruch 11 -----	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2020/061867

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5399184	A	21-03-1995	KEINE
EP 2774203	A1	10-09-2014	CA 2853881 A1 10-05-2013
			CN 103858263 A 11-06-2014
			EP 2774203 A1 10-09-2014
			JP 6387303 B2 05-09-2018
			JP 2015502630 A 22-01-2015
			JP 2017224607 A 21-12-2017
			JP 2018170279 A 01-11-2018
			KR 20140096274 A 05-08-2014
			US 2014315121 A1 23-10-2014
			WO 2013064640 A1 10-05-2013
US 5882810	A	16-03-1999	KEINE
WO 9215121	A1	03-09-1992	CA 2080913 A1 20-08-1992
			DE 69221881 T2 29-01-1998
			EP 0600888 A1 15-06-1994
			US 5234777 A 10-08-1993
			WO 9215121 A1 03-09-1992