



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 11 2006 003 025 T5** 2008.11.06

(12)

Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2007/120189**
in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2006 003 025.6**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US2006/041493**
(86) PCT-Anmeldetag: **24.10.2006**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **25.10.2007**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **06.11.2008**

(51) Int Cl.⁸: **H01M 8/02** (2006.01)

(30) Unionspriorität:
11/262,268 28.10.2005 US

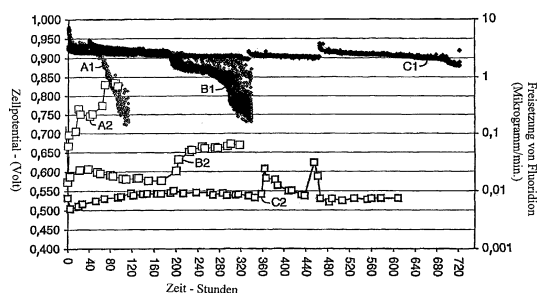
(71) Anmelder:
**3M Innovative Properties Co., Saint Paul, Minn.,
US**

(74) Vertreter:
Vossius & Partner, 81675 München

(72) Erfinder:
**Frey, Matthew H., Saint Paul, Minn., US; Pierpont,
Daniel M., Saint Paul, Minn., US; Hamrock, Steven
J., Saint Paul, Minn., US**

(54) Bezeichnung: **Bestandteile von Brennstoffzellen mit hoher Haltbarkeit mit Cersalzzusätzen**

(57) Hauptanspruch: Membran-Elektroden-Anordnung für eine Brennstoffzelle, umfassend eine Polymerelektrolytmembran, die ein Polymer umfasst, das gebundene anionische funktionelle Gruppen umfasst, wobei die Polymerelektrolytmembran zusätzlich Cerkationen umfasst.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung ist mit Unterstützung der Regierung unter kooperativem Abkommen DE-FC36-02AL67621, erteilt vom DOE, entstanden. Die Regierung hat bestimmte Rechte an dieser Erfindung

Fachgebiet der Erfindung

[0002] Diese Erfindung betrifft Membran-Elektroden-Anordnungen für eine Brennstoffzelle und Polymerelektrolytmembranen für eine Brennstoffzelle, umfassend gebundene anionische funktionelle Gruppen und mehrwertige Cerkationen, die erhöhte Haltbarkeit zeigen, und Verfahren zu deren Herstellung.

Hintergrund der Erfindung

[0003] US 6,335,112 (Asukabe) offenbart inhaltlich eine Polymerelektrolytmembran, die einen festen Polymerelektrolyten auf Kohlenwasserstoff-Basis umfasst, der einen Katalysator enthält, der Peroxide zersetzt. Die Druckschrift nennt zahlreiche Elemente zur Verwendung im Katalysator.

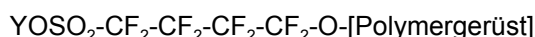
[0004] US 2003/0008196 (Wessel) offenbart inhaltlich eine Elektrode für eine Brennstoffzelle, die einen Katalysator enthält, der Peroxide zersetzt. Die Druckschrift nennt zahlreiche Elemente zur Verwendung im Katalysator.

[0005] US 2002/0093008 und US 2004/0251450 (Kerres) offenbaren inhaltlich eine Verbundmembran, die ein durchsickerndes keramisches Nanoteilchennetzwerk aus sehr kleinen Teilchen zur Protonenleitung einschließt.

[0006] Copolymere von Tetrafluorethylen (TFE) und ein Comonomer gemäß der Formel: $\text{FSO}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF(CF}_3\text{)-CF}_2\text{-CF=CF}_2$ sind bekannt und werden in Sulfonsäureform, d. h. mit der Endgruppe $\text{FSO}_2\text{-}$ hydrolysiert zu $\text{HSO}_3\text{-}$, unter dem Handelsnamen Nafion® von DuPont Chemical Company, Wilmington, Delaware, vertrieben. Nafion® wird häufig zur Herstellung von Polymerelektrolytmembranen zur Verwendung in Brennstoffzellen verwendet.

[0007] Copolymere von Tetrafluorethylen (TFE) und ein Comonomer gemäß der Formel: $\text{FSO}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF=CF}_2$ sind bekannt und werden in Sulfonsäureform, d. h. mit der Endgruppe $\text{FSO}_2\text{-}$ hydrolysiert zu $\text{HSO}_3\text{-}$, zur Herstellung von Polymerelektrolytmembranen zur Verwendung in Brennstoffzellen verwendet.

[0008] Die U.S.-Pat. Anm.- Nr. 10/325,278, eingereicht am 19. Dezember 2002, deren Offenbarung hier durch Bezugnahme eingeschlossen ist, offenbart eine Polymerelektrolytmembran, die eine Dicke von 90 Mikrometer oder weniger aufweist und ein Polymer umfasst, wobei das Polymer ein in hohem Maße fluoriertes Gerüst und wiederkehrende anhängende Gruppen gemäß der Formel:



umfasst, wobei Y H^+ oder ein einwertiges Kation, wie ein Alkalimetallkation, ist. Typischerweise ist die Membran eine gegossene Membran. Typischerweise weist das Polymer ein Hydratisierungsprodukt von größer als 22000 auf. Typischerweise weist das Polymer ein Äquivalentgewicht von 800–1200 auf.

Zusammenfassung der Erfindung

[0009] Kurz zusammengefasst stellt die vorliegende Erfindung eine Membran-Elektroden-Anordnung für eine Brennstoffzelle bereit, umfassend eine Polymerelektrolytmembran, die ein Polymer umfasst, das gebundene anionische funktionelle Gruppen umfasst, wobei die Polymerelektrolytmembran zusätzlich Cerkationen umfasst. Typischerweise beträgt die Menge der vorhandenen Cerkationen zwischen 0,001 und 0,5 Ladungsäquivalenten, bezogen auf die Molmenge der anionischen funktionellen Gruppen, die im Polymerelektrolyten vorhanden sind, typischer zwischen 0,005 und 0,2, typischer zwischen 0,01 und 0,1 und typischer zwischen 0,02 und 0,05. Typischer ist die Verteilung der Cerkationen entlang der Dicke der Polymerelektrolytmembran gleichförmig. Typischerweise sind die Kationen Ce^{3+} Kationen oder Ce^{4+} Kationen. Das Polymer kann ein Äquivalentgewicht von 1200 oder weniger, typischer 1000 oder weniger, und in einigen Ausführungsformen 900 oder weniger oder 800 oder weniger, aufweisen. Das Polymer kann in hohem Maße fluoriert oder perfluoriert sein und kann anhängende Gruppen gemäß der Formel: $\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-SO}_3\text{H}$ oder der Formel:

-O-CF₂-CF(CF₃)-O-CF₂-CF₂-SO₃H umfassen.

[0010] In einer anderen Ausführungsform stellt die vorliegende Erfindung eine Membran-Elektroden-Anordnung für eine Brennstoffzelle bereit, umfassend eine Polymerelektrolytmembran, die ein Polymer umfasst, das gebundene anionische funktionelle Gruppen umfasst, wobei mindestens ein Teil der anionischen funktionellen Gruppen in Säureform vorliegt und mindestens ein Teil der anionischen funktionellen Gruppen durch Cerkationen neutralisiert ist. Typischerweise beträgt die Menge vorhandenen Cerkationen zwischen 0,001 und 0,5 Ladungsäquivalenten, bezogen auf die Molmenge der anionischen funktionellen Gruppen, die im Polymerelektrolyten vorhanden sind, typischer zwischen 0,005 und 0,2, typischer zwischen 0,01 und 0,1 und typischer zwischen 0,02 und 0,05. Typischer ist die Verteilung der Cerkationen entlang der Dicke der Polymerelektrolytmembran gleichförmig. Typischerweise sind die Kationen Ce³⁺ Kationen oder Ce⁴⁺ Kationen. Das Polymer kann ein Äquivalentgewicht von 1200 oder weniger, typischer 1000 oder weniger und in einigen Ausführungsformen 900 oder weniger oder 800 oder weniger aufweisen. Das Polymer kann in hohem Maße fluoriert oder perfluoriert sein und kann anhängende Gruppen gemäß der Formel: -O-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-SO₃H oder der Formel: -O-CF₂-CF(CF₃)-O-CF₂-CF₂-SO₃H umfassen.

[0011] In einer anderen Ausführungsform stellt die vorliegende Erfindung eine Polymerelektrolytmembran bereit, die gebundene anionische funktionelle Gruppen umfasst, wobei die Polymerelektrolytmembran zusätzlich Cerkationen umfasst, und wobei die Menge der vorhandenen Cerkationen zwischen 0,001 und 0,5 Ladungsäquivalenten, bezogen auf die Molmenge der sauren funktionellen Gruppen, die im Polymerelektrolyten vorhanden sind, typischer zwischen 0,005 und 0,2, typischer zwischen 0,01 und 0,1 und typischer zwischen 0,02 und 0,05, beträgt. Typischerweise ist die Verteilung der Cerkationen entlang der Dicke der Polymerelektrolytmembran gleichförmig. Typischerweise sind die Kationen Ce³⁺ Kationen oder Ce⁴⁺ Kationen. Das Polymer kann ein Äquivalentgewicht von 1200 oder weniger, typischer 1000 oder weniger und in einigen Ausführungsformen 900 oder weniger oder 800 oder weniger, aufweisen. Das Polymer kann in hohem Maße fluoriert oder perfluoriert sein und kann anhängende Gruppen gemäß der Formel: -O-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-SO₃H oder der Formel: -O-CF₂-CF(CF₃)-O-CF₂-CF₂-SO₃H umfassen.

[0012] In einer anderen Ausführungsform stellt die vorliegende Erfindung eine Polymerelektrolytmembran bereit, die ein Polymer umfasst, das gebundene anionische funktionelle Gruppen umfasst, wobei mindestens ein Teil der anionischen funktionellen Gruppen in Säureform vorliegt und mindestens ein Teil der anionischen funktionellen Gruppen durch Cerkationen neutralisiert ist, und wobei die Menge der vorhandenen Cerkationen zwischen 0,001 und 0,5 Ladungsäquivalenten, bezogen auf die Molmenge der in dem Polymerelektrolyten vorhandenen sauren funktionellen Gruppen, beträgt, typischer zwischen 0,005 und 0,2, typischer zwischen 0,01 und 0,1 und typischer zwischen 0,02 und 0,05. Typischerweise ist die Verteilung der Cerkationen entlang der Dicke der Polymerelektrolytmembran gleichförmig. Typischerweise sind die Kationen Ce³⁺ Kationen oder Ce⁴⁺ Kationen. Das Polymer kann ein Äquivalentgewicht von 1200 oder weniger, typischer 1000 oder weniger und in einigen Ausführungsformen 900 oder weniger oder 800 oder weniger aufweisen. Das Polymer kann in hohem Maße fluoriert oder perfluoriert sein und kann anhängende Gruppen gemäß der Formel: -O-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-SO₃H oder der Formel: -O-CF₂-CF(CF₃)-O-CF₂-CF₂-SO₃H umfassen.

[0013] In einer anderen Ausführungsform stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Polymerelektrolytmembran bereit, umfassend die Schritte: a) Bereitstellen einer Polymerelektrolytmembran, die gebundene anionische funktionelle Gruppen umfasst; b) Zugabe von 0,001 bis 0,5 Ladungsäquivalenten eines oder mehrerer Cersalze, bezogen auf die Molmenge der sauren funktionellen Gruppen; und c) Bilden einer Membran, die den Polymerelektrolyten umfasst. Typischer werden zwischen 0,005 und 0,2 Ladungsäquivalente zugegeben, typischer zwischen 0,01 und 0,1 und typischer zwischen 0,02 und 0,05. Typischerweise sind die Kationen Ce³⁺ Kationen oder Ce⁴⁺ Kationen. Das Polymer kann ein Äquivalentgewicht von 1200 oder weniger, typischer 1000 oder weniger, typischer 900 oder weniger und typischer 800 oder weniger, aufweisen. Das Polymer kann in hohem Maße fluoriert oder perfluoriert sein und kann anhängende Gruppen gemäß der Formel: -O-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-SO₃H oder der Formel: -O-CF₂-CF(CF₃)-O-CF₂-CF₂-SO₃H umfassen. Die so gebildete Polymerelektrolytmembran kann in eine Membran-Elektroden-Anordnung eingebaut werden.

[0014] In dieser Anmeldung:

bedeutet „gleichförmige“ Verteilung eines Zusatzes in einer Polymermembran, dass die Menge des vorhandenen Zusatzes nicht mehr als +/- 90%, typischer nicht mehr als +/- 50% und typischer nicht mehr als +/- 20% variiert.

bedeutet „Äquivalentgewicht“ (EW) eines Polymers das Gewicht des Polymers, das ein Äquivalent Base neutralisiert;

bedeutet „mehrwertiges Kation“ ein Kation mit einer Ladung von 2+ oder größer;

bedeutet „in hohem Maße fluoriert“, dass Fluor in einer Menge von 40 Gew.-% oder mehr, typischerweise 50 Gew.-% oder mehr und typischer 60 Gew.-% oder mehr enthalten ist; und bedeutet „Säureform“ in Bezug auf eine anionische funktionelle Gruppe, dass sie durch ein Proton neutralisiert ist.

[0015] Ein Vorteil der vorliegenden Erfindung ist, eine Membran-Elektroden-Anordnung für eine Brennstoffzelle und eine Polymerelektrolytmembran und Verfahren zu deren Herstellung bereitzustellen, die erhöhte Haltbarkeit bereitstellen.

Kurze Beschreibung der Zeichnung

[0016] [Fig. 1](#) ist eine Grafik, die über Ergebnisse eines Tests der Lebensdauer einer Brennstoffzelle für drei Membran-Elektroden-Anordnungen (MEA, membrane electrode assembly) angibt, einschließlich des Zellpotentials für eine Vergleichs MEA von Beispiel 9C (Kurve A1, Skala links), Zellpotentials für eine erfindungsgemäße MEA von Beispiel 10 (Kurve C1, Skala links), Zellpotentials für eine Vergleichs MEA, die einen Mn-Salzzusatz umfasst, (Kurve B1, Skala links), die Freisetzungsgeschwindigkeit von Fluoridionen für die Vergleichs MEA von Beispiel 9C (Kurve A2, Skala rechts), Freisetzungsgeschwindigkeit von Fluoridionen für die erfindungsgemäße MEA von Beispiel 10 (Kurve C2, Skala rechts) und Freisetzungsgeschwindigkeit von Fluoridionen für eine Vergleichs MEA, die einen Mn-Salzzusatz umfasst, (Kurve B2, Skala rechts).

Detaillierte Beschreibung

[0017] Die vorliegende Erfindung stellt eine Polymerelektrolytmembran (PEM, polymer electrolyte membrane), die ein Polymer umfasst, das gebundene anionische funktionelle Gruppen und Cerkationen umfasst, oder eine Membran-Elektroden-Anordnung (MEA) für eine Brennstoffzelle bereit, die eine solche PEM umfasst. Typischerweise liegt mindestens ein Teil der anionischen funktionellen Gruppen in Säureform vor und mindestens ein Teil der anionischen funktionellen Gruppen sind durch Ce-Kationen neutralisiert. Typischerweise beträgt die Menge der vorhandenen Cerkationen zwischen 0,001 und 0,5 Ladungsäquivalenten, bezogen auf die Molmenge der sauren funktionellen Gruppen, die im Polymerelektrolyten vorhanden sind. Typischerweise ist die Verteilung der Cerkationen entlang der Dicke der PEM gleichförmig.

[0018] Eine Membran-Elektroden-Anordnung (MEA) oder Polymerelektrolytmembran (PEM) gemäß der vorliegenden Erfindung kann in elektrochemischen Zellen, wie einer Brennstoffzelle, verwendet werden. Eine MEA ist das zentrale Element einer Protonenaustauschmembran einer Brennstoffzelle, wie einer Wasserstoff-Brennstoffzelle. Brennstoffzellen sind elektrochemische Zellen, die verwendbare Elektrizität durch die katalysierte Kombination eines Brennstoffs, wie Wasserstoff, und eines Oxidationsmittels, wie Sauerstoff, produzieren. Typische MEA umfassen eine Polymerelektrolytmembran (PEM) (auch als eine innenleitende Membran (ICM, ion conductive membrane) bekannt), die als fester Elektrolyt dient. Eine Seite der PEM ist in Kontakt mit einer Anoden-Elektrodenschicht und die gegenüberliegende Seite ist in Kontakt mit einer Kathoden-Elektrodenschicht. Bei einer typischen Verwendung werden Protonen an der Anode durch Wasserstoffoxidation gebildet und entlang der PEM zu der Kathode transportiert, um mit Sauerstoff zu reagieren, was bewirkt, dass elektrischer Strom in einer externen Schaltung fließt, die die Elektroden verbindet. Jede Elektrodenschicht schließt elektrochemische Katalysatoren ein, die typischerweise Platinmetall einschließen. Die PEM bildet eine haltbare, nicht poröse, elektrisch nicht leitende mechanische Barriere zwischen den umzusetzenden Gasen, doch sie lässt H^+ Ionen ohne weiteres durch. Gasdiffusionsschichten (GDL, gas diffusion layer) erleichtern den Gastransport zu und von den Elektrodenmaterialien der Anode und Kathode und leiten elektrischen Strom. Die GDL ist sowohl porös als auch elektrisch leitend und besteht typischerweise aus Kohlenstofffasern. Die GDL kann auch Fluidtransportschicht (FTL, fluid transport layer) oder Diffusionsstrom-Kollektor (DCC, diffuser/current collector) genannt werden. In einigen Ausführungsformen sind die Elektrodenschichten einer Anode und Kathode auf GDL aufgebracht, und die erhaltene mit Katalysator beschichtete GDL befindet sich zwischen PEM, wobei eine MEA mit fünf Schichten gebildet wird. Die fünf Schichten einer Fünfschicht-MEA sind in der Reihenfolge: Anoden GDL, Elektrodenschicht der Anode, PEM, Elektrodenschicht der Kathode und Kathoden GDL. In anderen Ausführungsformen werden die Elektrodenschicht der Anode und Kathode auf jeder Seite der PEM aufgebracht, und die erhaltene mit Katalysator beschichtete Membran (CCM) befindet sich zwischen zwei GDL, wobei eine MEA mit fünf Schichten gebildet wird.

[0019] Die erfindungsgemäße PEM kann jeden geeigneten Polymerelektrolyten umfassen. Die in der vorliegenden Erfindung geeigneten Polymerelektrolyten weisen typischerweise anionische funktionelle Gruppen auf, die an ein gemeinsames Gerüst gebunden sind, die typischerweise Sulfonsäuregruppen sind, aber auch Carbonsäuregruppen, Imidgruppen, Amidgruppen oder andere saure funktionelle Gruppen einschließen kön-

nen. Die in der vorliegenden Erfindung geeigneten Polymerelektrolyten sind typischerweise in hohem Maße fluoriert und am typischsten perfluoriert, können aber auch teilweise fluoriert oder nicht fluoriert sein. Die in der vorliegenden Erfindung geeigneten Polymerelektrolyten sind typischerweise Copolymere von Tetrafluorethylen und einem oder mehreren fluorierten säurefunktionellen Comonomeren. Typische Polymerelektrolyte schließen Nafion® (DuPont Chemicals, Wilmington DE) und Flemion™ (Asahi Glass Co Ltd., Tokyo, Japan) ein. Der Polymerelektrolyt kann ein Copolymer von Tetrafluorethylen (TFE) und $\text{FSO}_2\text{-CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O-CF=CF}_2$ sein, das in den U.S.-Patentanmeldungen 10/322,254, 10/322,226 und 10/325,278 beschrieben ist, die hier durch Bezugnahme eingeschlossen sind. Das Polymer weist typischerweise ein Äquivalentgewicht (EW) von 1200 oder weniger und typischer 1100 oder weniger auf. In einigen Ausführungsformen können Polymere mit unüblich niedrigem EW verwendet werden, typischerweise 1000 oder weniger, typischer 900 oder weniger und typischer 800 oder weniger, häufig mit verbesserter Leistung im Vergleich zur Verwendung eines Polymers mit höherem EW. Ohne sich auf eine Theorie festzulegen, wird angenommen, dass mehrwertige Cerionen das Polymer durch Bilden von Vernetzungen zwischen gebundenen anionischen Gruppen stärken können.

[0020] Das Polymer kann mit jedem geeigneten Verfahren zu einer Membran geformt werden. Das Polymer wird typischerweise aus einer Suspension gegossen. Jedes geeignete Gießverfahren kann verwendet werden, einschließlich Rakelbeschichten, Sprühbeschichten, Schlitzbeschichten, Bürstenbeschichten und dgl. In einer anderen Ausführungsform kann die Membran aus einem reinen Polymer mit einem Schmelzverfahren, wie Extrusion, gebildet werden. Nach dem Bilden kann die Membran getempert werden, typischerweise bei einer Temperatur von 120°C oder höher, typischer 130°C oder höher, am typischsten 150°C oder höher. Die PEM weist typischerweise eine Dicke von weniger als 50 Mikrometer, typischer weniger als 40 Mikrometer, typischer weniger als 30 Mikrometer und am typischsten etwa 25 Mikrometer auf.

[0021] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird vor der Membranbildung ein Cersalz zu dem Polymerelektrolyten in Säureform gegeben. Typischerweise wird das Salz mit dem Polymerelektrolyten gründlich gemischt oder in ihm gelöst, um im Wesentlichen gleichförmige Verteilung zu erreichen. Wie hier verwendet, bedeutet Cersalz eine Verbindung, die Cerkationen einschließt, wobei das mit positiver Ladung ionisierte Cer durch eine gleiche negative Ladung eines Anions ausgeglichen ist, ausschließlich Verbindungen, die O^{2-} Sauerstoffanionen als die primären Gegenionen zu den Cerkationen umfassen; d. h. ausschließlich Ceroxide. Das Salz kann jedes geeignete Anion umfassen, einschließlich Chlorid, Bromid, Hydroxid, Nitrat, Carbonat, Sulfonat, Phosphat und Acetat und dgl. Mehr als ein Anion kann vorhanden sein. Anorganische und/oder organische Anionen können vorhanden sein. Geeignete Cersalze können auch zusätzliche organische oder anorganische Kationen einschließen, die nicht Cer sind, einschließlich anderer Metallkationen oder anderer Ammoniumkationen, einschließlich organischer Ammoniumkationen. Wenn ein Kationenaustausch zwischen dem Übergangsmetallsalz und dem Polymer in Säureform auftritt, kann es erwünscht sein, dass die durch Kombination des freigesetzten Protons und des ursprünglichen Salzanions gebildete Säure entfernt wird. So kann es bevorzugt sein, Anionen zu verwenden, die flüchtige oder lösliche Säuren bilden, zum Beispiel Chlorid oder Nitrat. Cerkationen können in jedem geeigneten Oxidationszustand sein, einschließlich Ce^{3+} und Ce^{4+} . Ohne sich auf eine Theorie festzulegen, wird angenommen, dass mindestens ein Teil der Cerkationen im Polymerelektrolyten bestehen bleibt, da sie mit H^+ Ionen aus den Anionengruppen des Polymerelektrolyten ausgetauscht werden und mit diesen Anionengruppen assoziiert werden. Außerdem wird angenommen, dass mehrwertige Cerkationen Vernetzungen zwischen Anionengruppen des Polymerelektrolyten bilden können, was weiter die Stabilität des Polymers erhöht. Jedoch können in einigen Ausführungsformen Cersalze in fester oder ausgefällter Form vorhanden sein. In noch anderen Ausführungsformen können Cerkationen in einer Kombination von zwei oder mehr Formen vorhanden sein, die ein solvatisiertes Kation einschließen, wobei das Kation mit gebundenen Aniongruppen der PEM assoziiert wird, und das in einem Cersalz gebundene Kation ausfällt. Die Menge des zugegebenen Salzes ist typischerweise eine Menge, die zwischen 0,001 und 0,5 Ladungsäquivalenten Cerionen, bezogen auf die Molmenge der sauren funktionellen Gruppen, bereitstellt, die im Polymerelektrolyten vorhanden sind, typischer zwischen 0,005 und 0,2, typischer zwischen 0,01 und 0,1 und typischer zwischen 0,02 und 0,05.

[0022] In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird der Polymerelektrolyt vor der Behandlung zu einer PEM oder PEM-Vorstufe geformt, wie einem Walzengut oder Granulat eines Materials zum Formen. Eine Lösung oder Suspension von einem oder mehr Cersalzen, wie vorstehend beschrieben, wird auf die PEM oder PEM-Vorstufe, z. B. durch Beschichten der PEM oder PEM-Vorstufe mit der Lösung oder Suspension oder durch Eintauchen der PEM oder PEM-Vorstufe in die Lösung oder Suspension, aufgebracht. Die Lösung oder Suspension kann in jedem geeigneten Träger, wie einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelsystem sein, das typischerweise Wasser, Alkohole und dgl. einschließt. Die Eintauchdauer und Temperatur können jede für die Zugabe von zwischen 0,001 bis 0,5 Ladungsäquivalenten Cerionen zu der PEM oder PEM-Vorstufe, bezogen auf die Molmenge der sauren funktionellen Gruppen, die im Polymerelektrolyten vor-

handen sind, typischer zwischen 0,005 und 0,2, typischer zwischen 0,01 und 0,1 und typischer zwischen 0,02 und 0,05, geeignete sein. Die PEM-Vorstufe kann zu einer PEM mit jedem geeigneten Verfahren geformt werden, einschließlich Schneiden, insbesondere von Walzengütern, und Formen, insbesondere eines Granulats eines Materials zum Formen, und dgl. oder Kombinationen davon.

[0023] Zur Herstellung einer MEA oder CCM kann ein Katalysator auf die PEM mit jedem geeigneten Verfahren aufgebracht werden, einschließlich sowohl Hand- als auch Maschinenverfahren, einschließlich Bürsten mit der Hand, Kerbrakelbeschichten, Beschichten mit Fluid aufweisenden Düsen (fluid bearing die coating), Drahtwickel-Stabbeschichten, Fluid aufweisende Beschichtung, Rakelbeschichtung mit Schlitzzufuhr, Dreiwalzenbeschichtung oder Abziehbildübertragung. Die Beschichtung kann in einer Aufbringung oder in mehreren Aufbringungen erreicht werden.

[0024] Jeder geeignete Katalysator kann bei der praktischen Durchführung der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Typischerweise werden auf Kohlenstoff aufgebrachte Katalysatorteilchen verwendet. Typische auf Kohlenstoff aufgebrachte Katalysatorteilchen sind 50–90% Kohlenstoff und 10–50% Katalysatormetall, auf das Gewicht bezogen, wobei das Katalysatormetall typischerweise Pt für die Kathode und Pt und Ru in einem Gewichtsverhältnis von 2:1 für die Anode umfasst. Typischerweise wird der Katalysator auf die PEM oder auf die FTL in der Form einer Katalysatortinte aufgebracht. In einer anderen Ausführungsform kann die Katalysatortinte auf ein Transfersubstrat aufgebracht, getrocknet und dann auf die PEM oder auf die FTL als ein Abziehbild aufgebracht werden. Die Katalysatortinte umfasst typischerweise Polymerelektrolytmaterial, das das gleiche Polymerelektrolytmaterial, das die PEM umfasst, sein kann oder nicht. Die Katalysatortinte umfasst typischerweise eine Dispersion von Katalysatorteilchen in einer Dispersion des Polymerelektrolyten. Die Tinte enthält typischerweise 5–30% Feststoffe (d. h. Polymer und Katalysator) und typischer 10–20% Feststoffe. Die Elektrolytdispersion ist typischerweise eine wässrige Dispersion, die zusätzlich Alkohole und Polyalkohole, wie Glycerin und Ethylenglycol, enthalten kann. Der Wasser-, Alkohol- und Polyalkoholgehalt können so angepasst werden, dass die rheologischen Eigenschaften der Tinte geändert werden. Die Tinte enthält typischerweise 0–50% Alkohol und 0–20% Polyalkohol. Zusätzlich kann die Tinte 0–2% eines geeigneten Dispergiermittels enthalten. Die Tinte wird typischerweise durch Rühren unter Erwärmen, gefolgt von Verdünnung zu beschichtbarer Konsistenz, hergestellt.

[0025] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die Elektrode oder die Katalysatortinte ein Polymer, das gebundene anionische funktionelle Gruppen und Cerkationen umfasst, wie hier für Polymere bereitgestellt, die eine erfindungsgemäße PEM umfassen. Typischerweise liegt mindestens ein Teil der anionischen funktionellen Gruppen in Säureform vor und ist mindestens ein Teil der anionischen funktionellen Gruppen durch die Ce Kationen neutralisiert, wie hier für Polymere bereitgestellt, die eine erfindungsgemäße PEM umfassen.

[0026] Eine erfindungsgemäße PEM kann zusätzlich einen porösen Träger umfassen, wie eine Schicht aus expandiertem PTFE oder dgl., wobei die Poren des porösen Trägers den Polymerelektrolyten enthalten. Eine erfindungsgemäße PEM kann keinen porösen Träger umfassen. Eine erfindungsgemäße PEM kann ein vernetztes Polymer umfassen.

[0027] Zum Herstellen einer MEA kann eine GDL auf jede Seite einer CCM mit jedem geeigneten Verfahren aufgebracht werden. Jede geeignete GDL kann bei der praktischen Durchführung der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Typischerweise besteht die GDL aus einem Plattenmaterial, das Kohlenstofffasern umfasst. Typischerweise ist die GDL ein Kohlenstofffaser-Aufbau, ausgewählt aus gewobenen und nicht gewobenen Kohlenstofffaser-Aufbauten. Kohlenstofffaser-Aufbauten, die bei der praktischen Durchführung der vorliegenden Erfindung geeignet sein können, können einschließen: Toray™ Carbon Paper, SpectraCarb™ Carbon Paper, AFN™ Kohlenstoffvlies, Zoltek™ Stoff aus Kohlenstoff und dgl. Die GDL kann mit verschiedenen Materialien beschichtet oder getränkt werden, einschließlich Beschichtungen aus Kohlenstoffteilchen, Behandlungen, um sie hydrophil zu machen, und Behandlungen, um sie hydrophob zu machen, wie Beschichtung mit Polytetrafluorethylen (PTFE).

[0028] Bei Verwendung wird die erfindungsgemäße MEA typischerweise zwischen zwei steife Platten gelegt, die als Verteilungsplatten bekannt sind, auch bekannt als bipolare Platten (BPP, bipolar plates) oder monopolare Platten. Ähnlich zur GDL muss die Verteilungsplatte elektrisch leitend sein. Die Verteilungsplatte ist typischerweise aus Kohlenstoffverbundstoff, Metall oder Material mit beschichtetem Metall hergestellt. Die Verteilungsplatte verteilt Umsetzungsteilnehmer oder Produktflüssigkeiten zu und von den Elektrodenoberflächen der MEA, typischerweise durch einen oder mehrere flüssigkeitsleitende Kanäle, die in die Oberflächen) zur MEA graviert, gemahlen, geformt oder gestempelt sind. Diese Kanäle werden manchmal als ein Fließfeld be-

zeichnet. Die Verteilungsplatte kann Flüssigkeiten zu und von zwei folgenden MEA in einem Stapel verteilen, wobei eine Seite Brennstoff zur Anode der ersten MEA leitet, während die andere Seite Oxidationsmittel zur Kathode der nächsten MEA leitet (und Wasser als Produkt entfernt), daher der Begriff „bipolare Platte“. In einer anderen Ausführungsform kann die Verteilungsplatte Kanäle auf nur einer Seite aufweisen, um Flüssigkeiten zu oder von einer MEA an nur der Seite zu verteilen, was „monopolare Platte“ genannt werden kann. Der Begriff bipolare Platte, wie auf dem Fachgebiet verwendet, schließt typischerweise monopolare Platten ebenfalls ein. Ein typischer Stapel einer Brennstoffzelle umfasst eine Reihe von MEA, die abwechselnd mit bipolaren Platten gestapelt sind.

[0029] Diese Erfindung ist zur Herstellung und zum Betrieb von Brennstoffzellen geeignet.

[0030] Die Aufgaben und Vorteile dieser Erfindung werden weiter durch die folgenden Beispiele veranschaulicht, aber die betreffenden Materialien und Mengen davon, die in diesen Beispielen aufgeführt sind, sowie andere Bedingungen und Einzelheiten sollten nicht als unangemessene Einschränkung der Erfindung aufgefasst werden.

Beispiele

[0031] Wenn nicht anders angegeben, wurden alle Reagenzien von Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI erhalten oder sind davon erhältlich oder können mit bekannten Verfahren synthetisiert werden.

Membranherstellung

[0032] Das in jedem der folgenden Beispiele verwendete Ionomer ist ein Copolymer von Tetrafluorethylen (TFE) und $\text{FSO}_2\text{-CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O-CF=CF}_2$ (Comonomer A). Das Comonomer A wurde gemäß den in den U.S.-Patentanmeldungen 10/322,254 und 10/322,226 offenbarten Verfahren hergestellt, die hier durch Bezugnahme eingeschlossen sind. Eine Polymerisation wurde durch wässrige Emulsionspolymerisation durchgeführt, wie in der U.S.-Patentanmeldung 10/325,278 beschrieben. Das Äquivalentgewicht (EW) betrug 1000 (Ionenaustauschkapazität 0,001 mol pro Gramm). Das Ionomer wurde in einer Gießlösung bereitgestellt, die 22,3% Feststoffe in 70:30 n-Propanol/Wasser enthielt. Die Gießlösung enthielt Eisen in einer Menge von weniger als 1 ppm. Membranen wurden durch Gießen der Dispersionen auf Fensterglas mit einem Handverteilungsverfahren unter Verwendung des 0,020 inch (0,0508 cm) Abstands eines Applikators mit 4 inch Mehrfachöffnung (Kat. Nr. PAR-5357, BYK-Gardner, Columbia, Maryland) hergestellt. Die Membranfilme wurden an Umgebungsluft 15 Minuten getrocknet, gefolgt von Trocknen in einem Luftofen bei 80°C für 10 Minuten, gefolgt von Erwärmen in einem Luftofen bei 200°C für 15 Minuten.

Test des Eintauchens in Peroxid

[0033] Die oxidative Stabilität der perfluorierten Ionomermembranen, die in mehreren Beispielen hergestellt wurden, wurde wie folgt untersucht. Eine Probe der Membran, die zwischen 0,03 g und 0,06 g wiegt, wurde sorgfältig abgewogen und dann in 50 g Wasserstoffperoxidlösung (1 M Ausgangskonzentration) in einem Glasbecher eingetaucht. Der Becher wurde verschlossen und 5 Tage in einen Ofen bei 90–95°C gegeben. Nach dem Zeitraum des Eintauchens von 5 Tagen wurde die Probe aus der Lösung entfernt und mit deionisiertem Wasser gespült, bei Raumtemperatur für mindestens drei Stunden getrocknet und gewogen. Eine Zahl des Rohgewichtsverlusts wurde berechnet. Um die Unterschiede im Gewicht vor und nach Eintauchen zu kontrollieren, die den Änderungen in der relativen Umgebungsluftfeuchtigkeit zwischen Tag 0 und Tag 5 zugeordnet werden können, wurde ein getrenntes Stück jeder Membranprobe (das nie dem Peroxid ausgesetzt wird) zu Beginn und am Ende des Zeitraums des Eintauchens gewogen. Um eine korrigierte Ablesung des Gewichtsverlusts zu erhalten, wurde der berechnete Wert für den Anteil an Ausgangsgewicht, der nach Eintauchen verbleibt (für eine eingetauchte Probe) zuerst durch den Gewichtsanteil geteilt, der für das Stück der Membran „verbleibt“, die nicht eingetaucht war. Die letztere Behandlung nimmt an, dass der Effekt der Gewichtsänderung durch eine Änderung in der relativen Luftfeuchtigkeit ein multiplikativer Wert in der Wirkung der Abweichung auf den gemessenen Gewichtsverlust für die eingetauchte Probe ist.

Messung des Säuregehalts

[0034] Titrationen wurden durchgeführt, um den Säuregehalt der Ionomermembranen zu bestimmen, die unter Zugabe von ionischem Cer hergestellt wurden. Für jede Titration wurde eine sorgfältig abgewogene Probe des Ionomerfilms, etwa 0,05 g, zu 100 ml der 0,1 M NaCl Lösung gegeben. 0,05 M NaOH Lösung wurde langsam zu der Probenlösung unter Verwendung einer Bürette gegeben, und der Endpunkt wurde unter Verwen-

ung eines pH-Messgeräts bestimmt. Die erforderliche Menge an NaOH, um die Säure zu neutralisieren, wurde als Säuregehalt der Membran verwendet.

MEA Herstellung

[0035] Membran-Elektroden-Anordnungen (MEA) für eine Brennstoffzelle mit 50 cm² aktiver Fläche wurden wie folgt hergestellt. Katalysatordispersionen wurden gemäß dem in WO 2002/061,871 beschriebenen Verfahren hergestellt, das hier durch Bezugnahme eingeschlossen ist. Um mit Katalysator beschichtete Membranen herzustellen, wurden Anoden- und Kathodenschichten auf die Membranen gemäß dem Abziehbild-Übertragungsverfahren aufgebracht, das in der gleichen Druckschrift WO 2002/061,871 beschrieben ist. Mit PTFE-behandelte Kohlenstoffpapier-Gasdiffusionsschichten und Polytetrafluorethylen/Glasverbunddichtungen wurden auf die CCM durch Pressen mit einer Carver Presse (Fred Carver Co., Wabash, IN) mit 13,4 N Kraft bei 132°C für 10 Minuten aufgebracht.

Test der Lebensdauer der MEA

[0036] Die MEA wurden in einer Teststation mit unabhängigen Kontrollen von Gasfluß, Druck, relativer Luftfeuchtigkeit und Strom oder Spannung (Fuel Cell Technologies, Albuquerque, New Mexico) untersucht. Die Testanlage schloss Graphit-Stromsammelplatten mit quadratisch-serpentinenförmigen Fließfeldern ein. Die MEA wurden mit H₂/Luft unter untersättigten Bedingungen bei 90°C mit Anodenüberdruck betrieben. Die MEA wurden einem Test der Lebensdauer mit beschleunigtem Belastungszyklus durch Anlegen einer Reihe von Werten der Stromdichte unterzogen. Nach jedem Belastungszyklus wurde die Leerlauf-Spannung des Stromkreises (OCV, open circuit voltage) der Zelle gemessen und aufgezeichnet. Das allgemeine Phänomen für ein solches Testprotokoll ist, dass die OCV monoton abnimmt, aber mit einem bestimmten „Knie“ oder ausgeprägter Zunahme in der Abklinggeschwindigkeit. Der Punkt, bei dem die Abklinggeschwindigkeit zunimmt, kann als Lebensdauer der MEA verwendet werden. Als eine Alternative kann ein niedrigerer Wert der Schwellenspannung gewählt werden, um das Ende der Lebensdauer für eine MEA anzugeben. Die Abscheidungsgeschwindigkeit von Fluoridionen in das Abwasser der betriebenen Brennstoffzelle wurde auch durch Ionenchromatographie gemessen. Eine höhere Abscheidungsgeschwindigkeit von Fluorid gibt eine schnellere Zersetzung der Fluoropolymermembranen an.

Vergleichsbeispiel 1C

[0037] Eine Kontrollmembran wurde gemäß den vorstehend dargestellten Einzelheiten hergestellt, außer dass die Gießdispersion zusätzliches Eisen (500 ppm auf der Basis des Polymergewichts) einschloss, das als Eisennitrat zugegeben wurde. 0,081 g Eisen(III)-nitrat (Fe(NO₃)₃·9H₂O, Produkt Nummer I110-500, Fisher Scientific, Fair Lawn, New Jersey) wurde zu 99 g 22 gew.-%iger Ionomer-Gießdispersion unter Rühren für 24 Std. gegeben. Das Eisensalz löste sich, wobei eine klare Gießdispersion erhalten wurde. Eine Membran wurde gemäß dem vorstehend aufgeführten Verfahren gegossen. Tabelle I gibt die Ergebnisse des Eintauchtests in Peroxid und der Messung des Säuregehalts für die Membran an. Zwei Proben wurden hergestellt und die aufgeführten Ergebnisse sind der Mittelwert beider Proben.

Beispiel 2

[0038] Ein Teil der Gießdispersion, die gemäß Beispiel 1C hergestellt wurde, wurde weiter mit Ammonium-Cernitrat (ACN; (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ (Produkt Nummer 33254, Alfa Aesar, Ward Hill, Massachusetts) bei einem Cergehalt von 0,02 mmol Cer pro Gramm Polymer kombiniert. 0,036 g Ammonium-Cernitrat (0,066 mmol) wurden mit 14,64 g Ionomerlösung (22,7 Gew.-%) kombiniert und 24 Stunden gerührt. Das Salz löste sich anfänglich, wobei Bereiche einer klaren gelben Lösung erhalten wurden. Nach mehreren Stunden wurde das Gemisch leicht trüb und farblos. Eine Membran wurde gemäß dem vorstehend aufgeführten Verfahren gegossen. Tabelle I gibt die Ergebnisse des Eintauchtests in Peroxid und der Messung des Säuregehalts für die Membran an. Die Zugabe von Ammonium-Cernitrat verringert den Gewichtsverlust des perfluorierten Ionomers, was einen höheren Grad der oxidativen Stabilität zeigt.

Tabelle I

Beispiel	Test des Eintauchens in Peroxid (% Gewichtsänd.)	Säuregehalt (mÄqu./g)
1C	-9,5%	100
2	-4,6%	0,90

Vergleichsbeispiel 3C

[0039] Eine Kontrollmembran wurde gemäß dem in Vergleichsbeispiel 1C beschriebenen Verfahren hergestellt. Tabelle II gibt die Ergebnisse des Eintauchtests in Peroxid für die Membran an.

[0040] Zwei Proben wurden hergestellt und die aufgeführten Ergebnisse sind der Mittelwert von beiden Proben.

Beispiel 4

[0041] Ein Teil der gemäß Beispiel 3C hergestellten Polymergießdispersion (gemessen 23,3 Gew.-% Polymer und einschließlich 500 ppm Eisen) wurde weiter mit $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ kombiniert. 0,0068 g $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ (Produkt Nummer 35,900-9, Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin) wurden zu 4,34 g der Polymerdispersion unter Rühren gegeben. Die vorstehenden Massenmengen ergeben 0,67 Gew.-% $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ oder 0,020 mÄquiv. Ce/g, bezogen auf die Gesamtmasse an $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ und Polymer. Das Gemisch wurde 8 Std. gerührt, wobei eine trübe Gießdispersion erhalten wurde. Eine Membran wurde gemäß dem vorstehend aufgeführten Verfahren gegossen. Tabelle II gibt die Ergebnisse des Eintauchtests in Peroxid für die Membran an. Zwei Proben wurden hergestellt und die aufgeführten Ergebnisse sind der Mittelwert beider Proben.

Beispiel 5

[0042] Ein Teil der gemäß Beispiel 3C hergestellten Polymergießdispersion (gemessen 23,3 Gew.-% Polymer und einschließlich 500 ppm Eisen) wurde weiter mit Cercarbonat-Hydrat $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ kombiniert. 0,0078 g $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Produkt Nummer 32,550-3, Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin) wurde unter Rühren zu 4,20 g der Polymerdispersion gegeben. Die vorstehenden Massenmengen ergeben 0,79 Gew.-% $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ oder 0,024 mÄquiv. Ce/g, bezogen auf die Gesamtmasse $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und Polymer. Das Gemisch wurde 8 Std. gerührt, wobei eine leicht trübe Gießdispersion erhalten wurde. Eine Membran wurde gemäß dem vorstehend aufgeführten Verfahren gegossen. Tabelle II gibt die Ergebnisse des Eintauchtests in Peroxid für die Membran an. Zwei Proben wurden hergestellt und die aufgeführten Ergebnisse sind der Mittelwert beider Proben.

Beispiel 6

[0043] Ein Teil der gemäß Beispiel 3C hergestellten Polymergießdispersion (gemessen 23,3 Gew.-% Polymer und einschließlich 500 ppm Eisen) wurde weiter mit Ceracetat-Hydrat $\text{Ce}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1,56$, gravimetrisch bestimmt) kombiniert. 0,0069 g $\text{Ce}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Produkt Nummer 93-5801, Strem Chemicals, Newburyport, Massachusetts) wurden unter Rühren zu 4,76 g der Polymerdispersion gegeben. Die vorstehenden Massenmengen ergeben 0,62 Gew.-% $\text{Ce}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ oder 0,018 mÄquiv. Ce/g, bezogen auf die Gesamtmasse $\text{Ce}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und Polymer. Das Gemisch wurde 8 Std. gerührt, wobei eine leicht trübe Gießdispersion erhalten wurde. Eine Membran wurde gemäß dem vorstehend aufgeführten Verfahren gegossen. Tabelle II gibt die Ergebnisse des Eintauchtests in Peroxid für die Membran an. Zwei Proben wurden hergestellt und die aufgeführten Ergebnisse sind der Mittelwert beider Proben.

Beispiel 7

[0044] Ein Teil der gemäß Beispiel 3C hergestellten Polymergießdispersion (gemessen 23,3 Gew.-% Polymer und einschließlich 500 ppm Eisen auf Basis des Polymergewichts) wurde weiter mit Cerhydroxid $\text{Ce}(\text{OH})_4$ kombiniert. 0,0052 g $\text{Ce}(\text{OH})_4$ (Produkt Nummer 31,697-0, Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin) wurden unter Rühren zu 4,83 g der Polymerdispersion gegeben. Die vorstehenden Massenmengen ergeben 0,46 Gew.-% $\text{Ce}(\text{OH})_4$ oder 0,022 mÄquiv. Ce/g, bezogen auf die Gesamtmasse $\text{Ce}(\text{OH})_4$ und Polymer. Das Gemisch wurde 8 Std. gerührt, wobei eine leicht trübe Gießdispersion erhalten wurde. Eine Membran wurde gemäß dem vorstehend aufgeführten Verfahren gegossen. Tabelle II gibt die Ergebnisse des Eintauchtests in

Peroxid für die Membran an. Zwei Proben wurden hergestellt und die aufgeführten Ergebnisse sind der Mittelwert beider Proben.

Beispiel 8

[0045] Ein Teil der gemäß Beispiel 3C hergestellten Polymergießdispersion (gemessen 23,3 Gew.-% Polymer und einschließlich 500 ppm Eisen) wurde weiter mit Cerhydroxid $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kombiniert. 0,0103 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Produkt Nummer 31,697-0, Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin) wurden unter Rühren zu 4,57 g der Polymerdispersion gegeben. Die vorstehenden Massenmengen ergeben 0,96 Gew.-% $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oder 0,022 mÄquiv. Ce/g, bezogen auf die Gesamtmasse $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und Polymer. Das Gemisch wurde 8 Std. gerührt, wobei eine in sehr geringem Maße leicht trübe Gießdispersion erhalten wurde. Eine Membran wurde gemäß dem vorstehend aufgeführten Verfahren gegossen.

[0046] Tabelle II gibt die Ergebnisse des Eintauchtests in Peroxid für die Membran an. Zwei Proben wurden hergestellt und die aufgeführten Ergebnisse sind der Mittelwert beider Proben.

Tabelle II

Beispiel	Ce-Ion	Ce-Gehalt (mÄquiv.Ce/g)	Test des Eintauchens in Peroxid (% Gewichts-änd.)
3C	keines	kein	-14,6%
4	Ce+4	0,020	-4,8%
5	Ce+3	0,024	-5,2%
6	Ce+3	0,018	-6,3%
7	Ce+4	0,022	-8,3%
8	Ce+3	0,022	-5,1%

Vergleichsbeispiel 9C

[0047] Eine Kontrollmembran wurde gemäß dem Verfahren hergestellt, das im Beispiel vom U.S.-Pat. 6,649,295 beschrieben ist, das hier durch Bezugnahme eingeschlossen ist.

Beispiel 10

[0048] Eine Polymergießdispersion wurde wie im vorstehenden Beispiel 9C aufgeführt hergestellt und weiter mit Ammoniumcemitrat $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (Produkt Nummer 33254, Alfa Aesar, Ward Hill, Massachusetts) mit einem Cergehalt von 0,02 mmol Cer, pro Gramm Polymer, kombiniert. 1,00 g Ammoniumcemitrat (1,82 mmol) wurde mit 400 g Ionomerlösung (22,7 Gew.-%) kombiniert und 24 Stunden gerührt. Das Salz löste sich anfänglich, wobei Bereiche einer klaren gelben Lösung erhalten wurden. Nach mehreren Stunden wurde das Gemisch leicht trüb und farblos. Die Membran wurde gemäß dem im Beispiel von U.S.-Pat. 6,649,295 beschriebenen Verfahren gegossen, das hier durch Bezugnahme eingeschlossen ist.

[0049] MEA wurden wie vorstehend beschrieben aus den Membranen der Beispiele 9C und 10 hergestellt. [Fig. 1](#) gibt Ergebnisse aus dem Test der Lebensdauer der Brennstoffzelle für diese MEA an, die das Zellpotential für eine Vergleichs MEA von Beispiel 9C (Kurve A1, Skala links), Zellpotential für eine erfindungsgemäße MEA von Beispiel 10 (Kurve C1, Skala links) und die Freisetzungsgeschwindigkeit von Fluoridionen für die erfindungsgemäße MEA von Beispiel 10 (Kurve C2, Skala rechts) einschließen. Zum Vergleich gibt [Fig. 1](#) zusätzlich das Zellpotential und die Freisetzungsgeschwindigkeit von Fluoridionen für eine Vergleichs MEA an, die mit einem Mn Salzzusatz hergestellt wurde (Kurven B1 und B2). Die MEA von Beispiel 10 der Erfindung zeigte deutlich verlängerte Lebensdauer und verringerte Entwicklung an Fluoridionen.

[0050] Verschiedene Abwandlungen und Änderungen der Erfindung sind für den Fachmann ohne Abweichen vom Sinn und den Prinzipien dieser Erfindung zu erkennen, und es sollte selbstverständlich sein, dass diese Erfindung nicht unnötig auf die veranschaulichenden Ausführungsformen beschränkt ist, die vorstehend aufgeführt sind.

Zusammenfassung

[0051] Eine Membran-Elektroden-Anordnung für eine Brennstoffzelle wird bereitgestellt, umfassend eine Polymerelektrolytmembran, die ein Polymer umfasst, das gebundene anionische funktionelle Gruppen umfasst, wobei die Polymerelektrolytmembran zusätzlich Cerkationen umfasst. In einer anderen Ausführungsform wird eine Membran-Elektroden-Anordnung für eine Brennstoffzelle bereitgestellt, die eine Polymerelektrolytmembran umfasst, umfassend ein Polymer, das gebundene anionische funktionelle Gruppen umfasst, wobei mindestens ein Teil der anionischen funktionellen Gruppen in Säureform vorliegt und mindestens ein Teil der anionischen funktionellen Gruppen durch Cerkationen neutralisiert ist. In einer anderen Ausführungsform wird eine Polymerelektrolytmembran bereitgestellt, umfassend ein Polymer, das gebundene anionische funktionelle Gruppen umfasst, wobei die Polymerelektrolytmembran zusätzlich Cerkationen umfasst und wobei die Menge der vorhandenen Cerkationen zwischen 0,001 und 0,5 Ladungsäquivalenten beträgt, bezogen auf die Molmenge der sauren funktionellen Gruppen, die im Polymerelektrolyten vorhanden sind, typischer zwischen 0,005 und 0,2, typischer zwischen 0,01 und 0,1 und typischer zwischen 0,02 und 0,05.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- US 6335112 [0003]
- US 2003/0008196 [0004]
- US 2002/0093008 [0005]
- US 2004/0251450 [0005]
- WO 2002/061871 [0035, 0035]
- US 6649295 [0047, 0048]

Patentansprüche

1. Membran-Elektroden-Anordnung für eine Brennstoffzelle, umfassend eine Polymerelektrolytmembran, die ein Polymer umfasst, das gebundene anionische funktionelle Gruppen umfasst, wobei die Polymerelektrolytmembran zusätzlich Cerkationen umfasst.

2. Membran-Elektroden-Anordnung für eine Brennstoffzelle nach Anspruch 1, wobei die Menge der vorhandenen Cerkationen zwischen 0,001 und 0,5 Ladungsäquivalenten beträgt, bezogen auf die Molmenge der anionischen funktionellen Gruppen, die im Polymer vorhanden sind.

3. Membran-Elektroden-Anordnung für eine Brennstoffzelle nach Anspruch 1, wobei die Menge der vorhandenen Cerkationen zwischen 0,01 und 0,1 Ladungsäquivalenten beträgt, bezogen auf die Molmenge der anionischen funktionellen Gruppen, die im Polymer vorhanden sind.

4. Membran-Elektroden-Anordnung für eine Brennstoffzelle nach Anspruch 1, wobei die Verteilung der Cerkationen entlang der Dicke der Polymerelektrolytmembran gleichförmig ist.

5. Membran-Elektroden-Anordnung für eine Brennstoffzelle nach Anspruch 1, wobei die Kationen Ce^{3+} Kationen sind.

6. Membran-Elektroden-Anordnung für eine Brennstoffzelle nach Anspruch 1, wobei die Kationen Ce^{4+} Kationen sind.

7. Membran-Elektroden-Anordnung für eine Brennstoffzelle nach Anspruch 1, wobei das Polymer ein Äquivalentgewicht von 1000 oder weniger aufweist.

8. Membran-Elektroden-Anordnung für eine Brennstoffzelle nach Anspruch 1, wobei das Polymer ein Äquivalentgewicht von 900 oder weniger aufweist.

9. Membran-Elektroden-Anordnung für eine Brennstoffzelle nach Anspruch 1, wobei das Polymer ein Äquivalentgewicht von 800 oder weniger aufweist.

10. Membran-Elektroden-Anordnung für eine Brennstoffzelle nach Anspruch 1, wobei das Polymer in hohem Maße fluoriert ist.

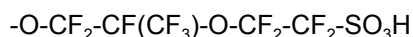
11. Membran-Elektroden-Anordnung für eine Brennstoffzelle nach Anspruch 1, wobei das Polymer perfluoriert ist.

12. Membran-Elektroden-Anordnung für eine Brennstoffzelle nach Anspruch 1, wobei das Polymer anhängende Gruppen gemäß der Formel:



umfasst.

13. Membran-Elektroden-Anordnung für eine Brennstoffzelle nach Anspruch 1, wobei das Polymer anhängende Gruppen gemäß der Formel:



umfasst.

14. Membran-Elektroden-Anordnung für eine Brennstoffzelle, umfassend eine Polymerelektrolytmembran, die ein Polymer umfasst, das gebundene anionische funktionelle Gruppen umfasst, wobei mindestens ein Teil der anionischen funktionellen Gruppen in Säureform vorliegt und mindestens ein Teil der anionischen funktionellen Gruppen durch Cerkationen neutralisiert ist.

15. Membran-Elektroden-Anordnung für eine Brennstoffzelle nach Anspruch 14, wobei die Menge der vorhandenen Cerkationen zwischen 0,001 und 0,5 Ladungsäquivalenten beträgt, bezogen auf die Molmenge der anionischen funktionellen Gruppen, die im Polymer vorhanden sind.

16. Membran-Elektroden-Anordnung für eine Brennstoffzelle nach Anspruch 14, wobei die Menge der vorhandenen Cerkationen zwischen 0,01 und 0,1 Ladungsäquivalenten beträgt, bezogen auf die Molmenge der anionischen funktionellen Gruppen, die im Polymer vorhanden sind.

17. Membran-Elektroden-Anordnung für eine Brennstoffzelle nach Anspruch 14, wobei die Verteilung der Cerkationen entlang der Dicke der Polymerelektrolytmembran gleichförmig ist.

18. Membran-Elektroden-Anordnung für eine Brennstoffzelle nach Anspruch 14, wobei die Kationen Ce^{3+} Kationen sind.

19. Membran-Elektroden-Anordnung für eine Brennstoffzelle nach Anspruch 14, wobei die Kationen Ce^{4+} Kationen sind.

20. Membran-Elektroden-Anordnung für eine Brennstoffzelle nach Anspruch 14, wobei das Polymer ein Äquivalentgewicht von 1000 oder weniger aufweist.

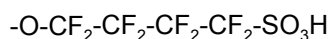
21. Membran-Elektroden-Anordnung für eine Brennstoffzelle nach Anspruch 14, wobei das Polymer ein Äquivalentgewicht von 900 oder weniger aufweist.

22. Membran-Elektroden-Anordnung für eine Brennstoffzelle nach Anspruch 14, wobei das Polymer ein Äquivalentgewicht von 800 oder weniger aufweist.

23. Membran-Elektroden-Anordnung für eine Brennstoffzelle nach Anspruch 14, wobei das Polymer in hohem Maße fluoriert ist.

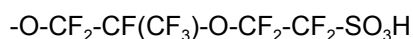
24. Membran-Elektroden-Anordnung für eine Brennstoffzelle nach Anspruch 14, wobei das Polymer perfluoriert ist.

25. Membran-Elektroden-Anordnung für eine Brennstoffzelle nach Anspruch 14, wobei das Polymer anhängende Gruppen gemäß der Formel:



umfasst.

26. Membran-Elektroden-Anordnung für eine Brennstoffzelle nach Anspruch 14, wobei das Polymer anhängende Gruppen gemäß der Formel:



umfasst.

27. Polymerelektrolytmembran, umfassend ein Polymer, das gebundene anionische funktionelle Gruppen umfasst, wobei die Polymerelektrolytmembran zusätzlich ein Cersalz umfasst.

28. Polymerelektrolytmembran nach Anspruch 27, wobei das Cersalz Cerkationen in einer Menge zwischen 0,001 und 0,5 Ladungsäquivalenten einschließt, bezogen auf die Molmenge der anionischen funktionellen Gruppen, die im Polymer vorhanden sind.

29. Polymerelektrolytmembran nach Anspruch 27, wobei das Cersalz Cerkationen in einer Menge zwischen 0,01 und 0,1 Ladungsäquivalenten einschließt, bezogen auf die Molmenge der anionischen funktionellen Gruppen, die im Polymer vorhanden sind.

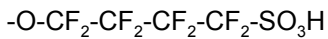
30. Polymerelektrolytmembran nach Anspruch 27, wobei die Verteilung des Cersalzes entlang der Dicke der Polymerelektrolytmembran gleichförmig ist.

31. Polymerelektrolytmembran nach Anspruch 27, wobei das Cersalz Ce^{3+} Kationen einschließt.

32. Polymerelektrolytmembran nach Anspruch 27, wobei das Cersalz Ce^{4+} Kationen einschließt.

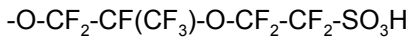
33. Polymerelektrolytmembran nach Anspruch 27, wobei das Polymer ein Äquivalentgewicht von 1000 oder weniger aufweist.
34. Polymerelektrolytmembran nach Anspruch 27, wobei das Polymer ein Äquivalentgewicht von 900 oder weniger aufweist.
35. Polymerelektrolytmembran nach Anspruch 27, wobei das Polymer ein Äquivalentgewicht von 800 oder weniger aufweist.
36. Polymerelektrolytmembran nach Anspruch 27, wobei das Polymer in hohem Maße fluoriert ist.
37. Polymerelektrolytmembran nach Anspruch 27, wobei das Polymer perfluoriert ist.
38. Polymerelektrolytmembran nach Anspruch 27, wobei das Polymer anhängende Gruppen gemäß der Formel:
- $$\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-SO}_3\text{H}$$
- umfasst.
39. Polymerelektrolytmembran nach Anspruch 27, wobei das Polymer anhängende Gruppen gemäß der Formel:
- $$\text{-O-CF}_2\text{-CF(CF}_3\text{)-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-SO}_3\text{H}$$
- umfasst.
40. Polymerelektrolytmembran, umfassend ein Polymer, das gebundene anionische funktionelle Gruppen umfasst, wobei mindestens ein Teil der anionischen funktionellen Gruppen in Säureform vorliegt und mindestens ein Teil der anionischen funktionellen Gruppen durch Cerkationen neutralisiert ist, und wobei die Menge der vorhandenen Cerkationen zwischen 0,001 und 0,5 Ladungsäquivalenten beträgt, bezogen auf die Molmenge der sauren funktionellen Gruppen, die im Polymerelektrolyten vorhanden sind.
41. Polymerelektrolytmembran nach Anspruch 40, wobei die Menge der vorhandenen Cerkationen zwischen 0,001 und 0,5 Ladungsäquivalenten beträgt, bezogen auf die Molmenge der anionischen funktionellen Gruppen, die im Polymer vorhanden sind.
42. Polymerelektrolytmembran nach Anspruch 40, wobei die Menge der vorhandenen Cerkationen zwischen 0,01 und 0,1 Ladungsäquivalenten beträgt, bezogen auf die Molmenge der anionischen funktionellen Gruppen, die im Polymer vorhanden sind.
43. Polymerelektrolytmembran nach Anspruch 40, wobei die Verteilung der Kationen entlang der Dicke der Polymerelektrolytmembran gleichförmig ist.
44. Polymerelektrolytmembran nach Anspruch 40, wobei die Kationen Ce^{3+} Kationen sind.
45. Polymerelektrolytmembran nach Anspruch 40, wobei die Kationen Ce^{4+} Kationen sind.
46. Polymerelektrolytmembran nach Anspruch 40, wobei das Polymer ein Äquivalentgewicht von 1000 oder weniger aufweist.
47. Polymerelektrolytmembran nach Anspruch 40, wobei das Polymer ein Äquivalentgewicht von 900 oder weniger aufweist.
48. Polymerelektrolytmembran nach Anspruch 40, wobei das Polymer ein Äquivalentgewicht von 800 oder weniger aufweist.
49. Polymerelektrolytmembran nach Anspruch 40, wobei das Polymer in hohem Maße fluoriert ist.
50. Polymerelektrolytmembran nach Anspruch 40, wobei das Polymer perfluoriert ist.

51. Polymerelektrolytmembran nach Anspruch 40, wobei das Polymer anhängende Gruppen gemäß der Formel:



umfasst.

52. Polymerelektrolytmembran nach Anspruch 40, wobei das Polymer anhängende Gruppen gemäß der Formel:



umfasst.

53. Verfahren zur Herstellung einer Polymerelektrolytmembran, umfassend die Schritte:

- a) Bereitstellen eines Polymerelektrolyten, der gebundene anionische funktionelle Gruppen umfasst;
- b) Zugabe eines oder mehrerer Cersalze in einer Menge, die 0,001 bis 0,5 Ladungsäquivalente Cerkationen einschließt, bezogen auf die Molmenge der gebundenen anionischen funktionellen Gruppen;
- c) Bilden einer Membran, die den Polymerelektrolyten umfasst.

54. Verfahren nach Anspruch 53, wobei die Menge der zugegebenen Cersalze Cerkationen in einer Menge zwischen 0,01 und 0,1 Ladungsäquivalenten einschließt, bezogen auf die Molmenge der anionischen funktionellen Gruppen, die im Polymer vorhanden sind.

55. Verfahren nach Anspruch 53, wobei das Cersalz Ce^{3+} Kationen einschließt.

56. Verfahren nach Anspruch 53, wobei das Cersalz Ce^{4+} Kationen einschließt.

57. Verfahren nach Anspruch 53, wobei das Polymer ein Äquivalentgewicht von 1000 oder weniger aufweist.

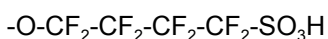
58. Verfahren nach Anspruch 53, wobei das Polymer ein Äquivalentgewicht von 900 oder weniger aufweist.

59. Verfahren nach Anspruch 53, wobei das Polymer ein Äquivalentgewicht von 800 oder weniger aufweist.

60. Verfahren nach Anspruch 53, wobei das Polymer in hohem Maße fluoriert ist.

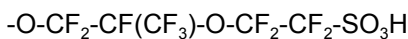
61. Verfahren nach Anspruch 53, wobei das Polymer perfluoriert ist.

62. Verfahren nach Anspruch 53, wobei das Polymer anhängende Gruppen gemäß der Formel:



umfasst.

63. Verfahren nach Anspruch 53, wobei das Polymer anhängende Gruppen gemäß der Formel:



umfasst.

64. Verfahren zur Herstellung einer Membran-Elektroden-Anordnung, umfassend das Verfahren nach Anspruch 53 und zusätzlich umfassend den Schritt:

- d) Bilden einer Membran-Elektroden-Anordnung, die die Polymerelektrolytmembran umfasst.

65. Verfahren zur Herstellung einer Polymerelektrolytmembran, umfassend die Schritte:

- a) Bereitstellen einer Polymerelektrolytmembran oder einer Polymerelektrolytmembran-Vorstufe, umfassend einen Polymerelektrolyten, der gebundene anionische funktionelle Gruppen umfasst;
- b) Aufbringen eines Cersalzes in einem Träger, um so 0,001 bis 0,5 Ladungsäquivalente Cerkation, bezogen auf die Molmenge der gebundenen anionischen funktionellen Gruppen, einzumischen.

66. Verfahren nach Anspruch 65, wobei der Schritt a) Bereitstellen einer Polymerelektrolytmembran-Vorstufe umfasst, umfassend einen Polymerelektrolyten, der gebundene anionische funktionelle Gruppen umfasst; zusätzlich umfassend den Schritt:

c) Formen der Polymerelektrolytmembran-Vorstufe zu einer Polymerelektrolytmembran.

67. Verfahren nach Anspruch 65, wobei die Menge der eingemischten Cerkationen zwischen 0,01 und 0,1 Ladungsäquivalenten beträgt, bezogen auf die Molmenge der anionischen funktionellen Gruppen, die im Polymer vorhanden sind.

68. Membran-Elektroden-Anordnung für eine Brennstoffzelle nach Anspruch 65, wobei die Verteilung der Cerkationen entlang der Dicke der Polymerelektrolytmembran gleichförmig ist.

69. Verfahren nach Anspruch 65, wobei die Kationen Ce^{3+} Kationen sind.

70. Verfahren nach Anspruch 65, wobei die Kationen Ce^{4+} Kationen sind.

71. Verfahren nach Anspruch 65, wobei das Polymer ein Äquivalentgewicht von 1000 oder weniger aufweist.

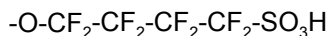
72. Verfahren nach Anspruch 65, wobei das Polymer ein Äquivalentgewicht von 900 oder weniger aufweist.

73. Verfahren nach Anspruch 65, wobei das Polymer ein Äquivalentgewicht von 800 oder weniger aufweist.

74. Verfahren nach Anspruch 65, wobei das Polymer in hohem Maße fluoriert ist.

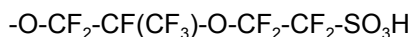
75. Verfahren nach Anspruch 65, wobei das Polymer perfluoriert ist.

76. Verfahren nach Anspruch 65, wobei das Polymer anhängende Gruppen gemäß der Formel:



umfasst.

77. Verfahren nach Anspruch 65, wobei das Polymer anhängende Gruppen gemäß der Formel:



umfasst.

78. Verfahren zur Herstellung einer Membran-Elektroden-Anordnung, umfassend das Verfahren nach Anspruch 65 und zusätzlich umfassend den Schritt:

d) Bilden einer Membran-Elektroden-Anordnung, die die Polymerelektrolytmembran umfasst.

79. Verfahren zur Herstellung einer Membran-Elektroden-Anordnung, umfassend das Verfahren nach Anspruch 66 und zusätzlich umfassend den Schritt:

d) Bilden einer Membran-Elektroden-Anordnung, die die Polymerelektrolytmembran umfasst.

80. Polymerelektrolytmembran nach Anspruch 1, die zusätzlich einen porösen Träger umfasst.

81. Polymerelektrolytmembran nach Anspruch 1, die keinen porösen Träger umfasst.

82. Polymerelektrolytmembran nach Anspruch 1, wobei das Polymer vernetzt ist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

