

(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
03. Oktober 2024 (03.10.2024)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2024/200435 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
Nicht klassifiziert

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2024/058104

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. März 2024 (26.03.2024)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2023 107 646.9
27. März 2023 (27.03.2023) DE

(71) Anmelder: GREENERITY GMBH [DE/DE]; Industrie-
gebiet Süd E11, 63755 Alzenau (DE).

(72) Erfinder: GHIELMI, Alessandro; Pirmasenser Straße 7,
60529 Frankfurt am Main (DE). SPEDER, Jozsef; Solms-

straße 58c, 60486 Frankfurt am Main (DE). GÖHL, Dani-
el; Gartenstraße 6, 63110 Rodgau (DE).

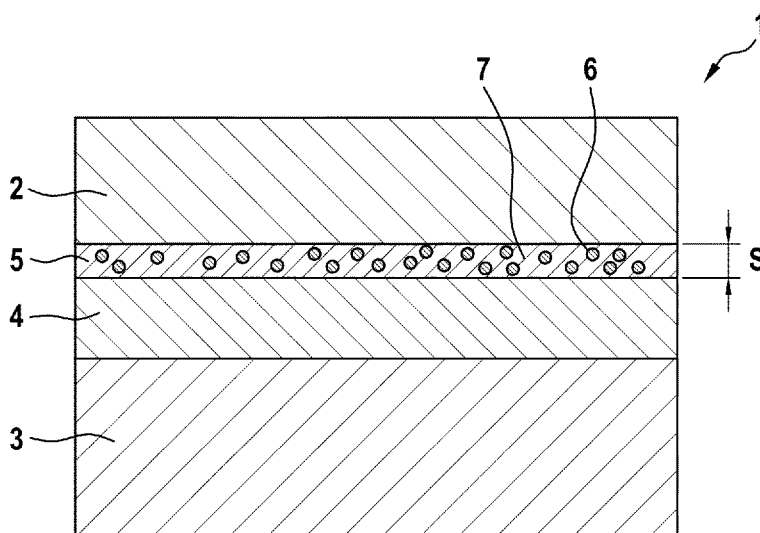
(74) Anwalt: HOEFER & PARTNER PATENTANWÄLTE
MBB; Pilgersheimer Str. 20, 81543 München (DE).

(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, CV, CZ, DE, DJ,
DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO,
JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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.

(54) Title: MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY AND METHOD FOR PRODUCING SAME, FUEL CELL, AND ELEC-
TROLYSIS CELL

(54) Bezeichnung: MEMBRANELEKTRODENANORDNUNG UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DERSELBEN,
BRENNSTOFFZELLE UND ELEKTROLYSEZELLE

Fig. 1



(57) Abstract: The invention relates to a membrane electrode assembly (1) having an anode (2), a cathode (3) and a hydrocarbon membrane (4) between the anode (2) and the cathode (3). The membrane electrode assembly (1) further comprises a protective layer (5) which is arranged between the anode (2) and the hydrocarbon membrane (4) and/or between the cathode (3) and the hydrocarbon membrane (4), wherein the protective layer (5) comprises at least one ceramic material (6) and a fluorine-containing ionomer (7), wherein the ceramic material (6) is dispersed in the fluorine-containing ionomer (7).

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Membranelektrodenanordnung (1) mit einer Anode (2), einer Kathode (3) und einer zwischen der Anode (2) und der Kathode (3) liegenden Kohlenwasserstoffmembran (4). Die Membranelektrodenanordnung (1)



WO 2024/200435 A2



(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)

umfasst ferner eine Schutzschicht (5), die zwischen der Anode (2) und der Kohlenwasserstoffmembran (4) und/oder zwischen der Kathode (3) und der Kohlenwasserstoffmembran (4) angeordnet ist, wobei die Schutzschicht (5) mindestens ein keramisches Material (6) und ein fluorhaltiges Ionomer (7) umfasst, wobei das keramische Material (6) in dem fluorhaltigen Ionomer (7) dispergiert ist.

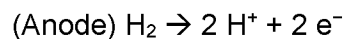
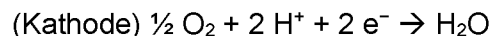
Anmelder:
Greenerity GmbH
Industriegebiet Süd E11
63755 Alzenau

Membranelektrodenanordnung und Verfahren zur Herstellung derselben, Brennstoffzelle und Elektrolysezelle

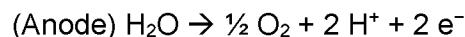
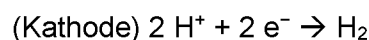
Beschreibung

5 Die Erfindung betrifft eine Membranelektrodenanordnung, die insbesondere für eine Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle und eine Protonenaustauschmembran-Wasserelektrolysezelle verwendet werden kann sowie eine Brennstoffzelle und eine Elektrolysezelle mit dieser Membranelektrodenanordnung. Zudem betrifft die Erfindung auch Verfahren zur Herstellung der Membranelektrodenanordnung.

10 Eine Brennstoffzelle wird normalerweise betrieben, indem Wasserstoff zur Anode und Sauerstoff (Luft) zur Kathode zugeführt wird, wobei die Zelle Wasser und Strom (und eine bestimmte Menge Wärme) produziert. Auf der Kathodenseite einer katalysatorbeschichteten Membran (CCM) wird Sauerstoff reduziert, um Wasser zu erzeugen, während auf der Anodenseite Wasserstoff zu Protonen oxidiert wird, die durch die Membran zur Kathodenseite wandern, um mit Sauerstoff entsprechend der folgenden Reaktionsgleichungen zu reagieren:



Bei der Wasserelektrolyse ist die Reaktion umgekehrt, d. h. Wasser und Strom werden der Zelle zugeführt, um Wasserstoff und Sauerstoff gemäß den folgenden Reaktionsgleichungen zu erzeugen:



Die gebräuchlichsten Katalysatoren für jede Elektrode und Anwendung sind für eine Brennstoffzellenkathode Sauerstoffreduktionsreaktions(engl. oxygen reduction reaction, ORR)katalysatoren wie Platin oder Platinlegierungen, geträgert auf Kohlenstoff, für eine Brennstoffzellenanode Wasserstoffoxidiationsreaktions(engl. hydrogen oxidation reaction, HOR)katalysatoren wie Platin geträgert auf Kohlenstoff (Pt/C), für eine Wasserelektrolysekathode Wasserstoffentwicklungsreaktions(engl. hydrogen evolution

reaction, HER)katalysatoren wie Platin geträgert auf Kohlenstoff und für eine Wasserelektrolyseanode Sauerstoffentwicklungsreaktions(engl. oxygen evolution reaction, OER)katalysatoren wie Iridiumoxid oder Iridium-Ruthenium-Mischoxid, ungeträgert oder geträgert auf einem anderen Nichtedelmetalloxid.

- 5 Die oben aufgeführten Katalysatormetalltypen und Träger werden unter Berücksichtigung der besten elektrokatalytischen Aktivität und ausreichenden Stabilität ausgewählt. Beste elektrokatalytische Aktivität bedeutet dabei eine möglichst geringe Überspannung, damit die Reaktion mit angemessener Geschwindigkeit ablaufen kann. Ausreichende Stabilität bedeutet eine vernachlässigbare Korrosion oder Auflösung in der Zellumgebung über die von der
- 10 Anwendung geforderte Lebensdauer.

Im Fall von Wasserelektrolysezellen ist die Wasserstoffentwicklung auf Platin eine einfache Reaktion und tritt bei sehr niedrigen Überspannungen auf, was bedeutet, dass die Wasserelektrolysezellen-Kathodenspannung im Normalbetrieb nahe Null bleibt (gegen RHE – reversible Wasserstoffelektrode). Bei diesem niedrigen Potential ist Kohlenstoff stabil und kann

15 als Katalysatorträger verwendet werden.

Die Sauerstoffentwicklung an der Anode erfolgt bei Potentialen oberhalb des thermodynamischen Potentials für die Wasserspaltung, das 1,23 V gegen RHE beträgt. Typische Anodenpotentiale liegen aufgrund von Reaktionsüberspannungen weit über diesem Wert, normalerweise zwischen 1,5 V und 2,0 V. In diesem Spannungsbereich sind

20 Kohlenstoffe nicht stabil und werden über längere Zeit oxidiert, daher werden sie auf der Anodenseite weder als Katalysatorträger verwendet, noch in anderen Teilen der Zelle auf der Anodenseite (z. B. Transportschichten oder Zellplatten).

Bei einer Brennstoffzelle erfolgt die Sauerstoffreduktion infolge von Reaktionsüberspannungen bei Spannungen unterhalb des thermodynamischen Potentials der Reaktion zwischen

25 Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser, d. h. im Gegensatz zur Wasserelektrolyse unterhalb von 1,23 V gegen RHE. Daher liegen typische Kathodenpotentiale zwischen 0,6 V und 1,0 V. Bei diesen Potentialen sind Kohlenstoffträger stabil und können zur Steigerung der Katalysatoraktivität eingesetzt werden.

Wenn auf der Anodenseite ein geeigneter Katalysator verwendet wird, wie z. B. ein Katalysator

30 auf Platinbasis, der auf einem Kohlenstoffträger mit großer Oberfläche dispergiert ist, ist die Wasserstoffoxidation sehr effizient und verläuft leicht bei sehr niedrigen Überspannungen, was bedeutet, dass die Anodenspannung sehr nahe bei Null gegen RHE bleibt. Dies gilt im Normalbetrieb.

In einem Brennstoffzellenstapel kann es jedoch gelegentlich vorkommen, z.B. während des Hochfahrens, unter kalten und nassen Bedingungen oder bei schnellen Übergängen, dass eine oder mehrere Zellen an der Anode einen Wasserstoffmangel erleiden. Dies bedeutet, dass der Anode nicht genügend Wasserstoff zugeführt wird, um den Stapelstrom aufrechtzuerhalten und ausreichend Elektronen zur Verfügung zu stellen. Diese Situation treibt die betroffenen Zellen in eine Spannungsumkehr.

Unter einer solchen Zellenumkehr-(engl. cell reversal, CR) Bedingung steigt die Anodenspannung auf Werte, die weit über der Kathodenspannung liegen können, z.B. oberhalb von 1,5 V gegen RHE, und die Anodenseite der Zelle kann schnell korrodieren und ausfallen. Durch die Korrosion, d.h. die Oxidation des Kohlenstoffs, wird das zuvor genannte Defizit an Elektronen ausgeglichen. Die Anodenkomponente, die normalerweise am stärksten der Korrosion ausgesetzt ist, ist der Kohlenstoffträger des Katalysators.

Weiterhin treten erhöhte Potentiale von bis über 1,5 V gegen RHE auf der Kathodenseite insbesondere unter Start-Stopp-Betriebsbedingungen (im Folgenden: SUS, engl.: start-up/shut-down) auf. Hierbei ist während des Starts der Brennstoffzelle die Anode mit Luft, also auch mit Sauerstoff gefüllt, sodass beim Einlassen des Wasserstoffs in die Anode eine sog. Wasserstoff-Luft-Front entsteht. An dieser Wasserstoff-Luft-Front tritt auf der Anode neben der Oxidation von Wasserstoff eine Reduktion von Sauerstoff auf, die mit einer Oxidationsreaktion auf der Kathodenseite einhergeht. Die Kathodenkomponente, die normalerweise am stärksten der Oxidation, bzw. Korrosion ausgesetzt ist, ist der Kohlenstoffträger des Katalysators.

Der Kohlenstoffträger sowohl auf der Anoden- als auch der Kathodenseite wird gemäß der folgenden Reaktion oxidiert:

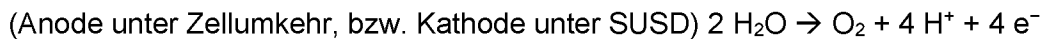
(Anode einer Brennstoffzelle unter Zellenumkehr, bzw. Kathode unter SUS)



Ein Ausfall der Brennstoffzelle tritt auf, wenn die Kohlenstoffkorrosion in einem solchen Ausmaß fortgeschritten ist, dass die Leistung der CCM unter einem normalen Zustand der Wasserstoffzufuhr erheblich beeinträchtigt ist. In Ermangelung einer geeigneten Mitigationsstrategie kann ein Ausfall der Anode unter Zellenumkehr sehr schnell auftreten, typischerweise innerhalb mehreren zehn Sekunden bis zu sehr wenigen Minuten.

Um den Kohlenstoff der Anoden- und/oder Kathodenelektrode unter Zellenumkehr bzw. SUS-Bedingungen vor Korrosion zu schützen, besteht eine gängig technische Lösung darin, der Elektrode einen Katalysator für die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) zuzusetzen, der normalerweise homogen mit dem Wasserstoffoxidentwicklungskatalysator (Anode) bzw. dem Sauerstoffreduktionskatalysator (Kathode) vermischt vorliegt. Das Vorhandensein solcher

Katalysatoren, typischerweise auf Iridiumoxidbasis, ermöglicht die Oxidation von Wasser an der Elektrode mit höheren Raten als die Kohlenstoffkorrosion, sodass die Wasseroxidation gegenüber der Kohlenstoffoxidation bevorzugt wird, gemäß der folgenden Reaktion:



- 5 Auf diese Weise verhält sich die Zelle unter Zellumkehr wie eine Elektrolysezelle, bei der an der Kathode Luft (Sauerstoff) reduziert und an der Anode Wasser zu Sauerstoff oxidiert wird.

Daher wird der Zellstrom eher durch die Oxidation von Wasser als durch die Korrosion von Kohlenstoff aufrechterhalten, so dass die Anode den Zustand der Zellumkehr länger überleben kann und die Kathode das Starten und Stoppen länger überleben kann. Die

- 10 Wasseroxidationsreaktion begrenzt den Anstieg des Anodenpotentials auf Werte von 1,6 bis 2 V gegen RHE und begrenzt daher die Kohlenstoffkorrosionsrate, was bedeutet, dass Kohlenstoffkorrosion immer noch auftritt, aber mit weit geringeren Raten, als wenn die Spannung nicht durch das Vorhandensein des OER-Katalysators reguliert wird. Bei Anwendung einer solchen Schutzstrategie kann die CCM einen Zustand der Zellumkehr für
- 15 einen Zeitraum von mehrere zehn Minuten und sogar bis zu vielen zehn Stunden überstehen.

Die vorherige Beschreibung zeigt, dass Wasserelektrolysezellenanoden normalerweise unter hohen Potentialen von 1,5 V bis 2,0 V laufen, aber auch Brennstoffzellenanoden können aufgrund von Wasserstoffmangel über längere Zeiträume (kumuliert) ähnlich hohen Potentialwerten ausgesetzt sein.

- 20 Ferner sind Membranen bekannt, die zur Verwendung in Brennstoffzellen und Wasserelektrolysezellen eingesetzt werden, die auf Kohlenwasserstoff basieren, sogenannte Kohlenwasserstoffmembranen. In diesem Fall enthält die Struktur des Ionomers (d.h. des protonenleitenden Polymers), das in der Membran enthalten ist, kein Fluor, oder nur in begrenzten Mengen von maximal 5 Masse% bezogen auf die eingesetzte Masse des
- 25 Ionomers.

- Im Vergleich zu Perfluorsulfonsäuremembranen (PFSA-Membranen) weisen Kohlenwasserstoffmembranen mehrere Vorteile auf. Beispielsweise weisen sie eine geringere Gasdurchlässigkeit durch die Membran auf, wodurch höhere Zellstromausbeuten erreicht werden können, selbst wenn sehr dünne Membranen verwendet werden, die einen sehr
- 30 geringen Ionenwiderstand (und damit eine sehr gute Leistung) ergeben. Außerdem können sie längere Zeit bei hohen Temperaturen >100 °C mit begrenztem Abbau betrieben werden, was durch die geringe Gasdurchlässigkeit (auch bei hoher Temperatur) und durch die für Kohlenwasserstoff-basierte Polymere typische hohe Glasübergangstemperatur gegeben ist. Ein Betrieb bei höherer Temperatur ergibt mehrere Systemvorteile: reduzierte Größe der

Kühlung, geringere Empfindlichkeit gegenüber Gasverunreinigungen und höherer Zellwirkungsgrad. Kohlenwasserstoffmembranen emittieren auch geringere Mengen aggressiver Abbauprodukte, z.B. HF und supersaure Sulfonsäuremoleküle, die von PFSA freigesetzt werden, was zu einer geringeren Schädigung der metallischen Bipolarplatten im Stapel während des Betriebs führt, was wiederum eine längere Lebensdauer und/oder die Verwendung günstigerer Materialien ermöglicht. Schließlich haben Kohlenwasserstoffmembranen ein verbessertes Umweltprofil gegenüber perfluorierten Ionomeren, da sie keine Perfluoralkylverbindungen enthalten und bei ihrer Herstellung keine Perfluoralkyl-Chemie benötigt wird.

Auf der anderen Seite haben die Erfinder herausgefunden, dass Kohlenwasserstoffmembranen bei den hohen Potentialen, die normalerweise in Wasserelektrolyseanoden verwendet werden oder die bei Brennstoffzellenanoden unter Zellumkehrbedingungen sowie Brennstoffzellenkathoden unter SUSL auftreten, d.h. bei Spannungen $> 1,5$ V, eine unzureichende elektrochemische Stabilität aufweisen. Unter diesen hohen Potentialen neigen Kohlenwasserstoffmembranen dazu zu oxidieren und beschädigt zu werden, was zu einer Verschlechterung der Leistung und einem CCM-Ausfall führt.

Es besteht daher ein Bedarf, die Stabilität von CCMs (allgemein Membranelektrodenanordnungen – MEA), die Kohlenwasserstoffmembranen enthalten, für Verwendungsbedingungen zu verbessern, die eine verlängerte Exposition der Anode bzw. der Kathode gegenüber hohen Potentialen, entweder kontinuierlich oder intermittierend, umfassen.

Es ist damit eine Aufgabe der Erfindung eine MEA bereitzustellen, die eine Kohlenwasserstoffmembran umfasst und besser geschützt ist vor Korrosion und damit Oxidation und in Folge dessen eine höhere Lebensdauer aufweist. Ferner ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung eine Brennstoffzelle bzw. eine Wasserelektrolysezelle anzugeben, die aufgrund der Verwendung der erfindungsgemäßen Membranelektrodenanordnung eine erhöhte Lebensdauer aufgrund reduzierter Korrosionsneigung und Oxidationsneigung aufweisen. Darüber hinaus ist es eine Aufgabe der Erfindung Verfahren zur Herstellung einer korrosionsneigungsreduzierten und oxidationsneigungsreduzierten Membranelektrodenanordnung anzugeben.

Die Lösung dieser Aufgaben erfolgt durch die Merkmale der unabhängigen Ansprüche. Die abhängigen Ansprüche haben vorteilhafte Weiterbildungen und Ausgestaltungen der Erfindung zum Inhalt.

Demnach wird die Aufgabe gelöst durch eine Membranelektrodenanordnung (MEA), die eine Anode, eine Kathode und eine zwischen der Anode und der Kathode liegende Kohlenwasserstoffmembran und ferner eine Schutzschicht umfasst, die zwischen der Anode

und der Kohlenwasserstoffmembran und/oder der Kathode und der Kohlenwasserstoffmembran angeordnet ist.

Die Kohlenwasserstoffmembran umfasst mindestens ein Ionomer, das nicht fluoriert ist, bzw. dessen Gehalt an Fluor maximal 5 Masse%, bezogen auf die Gesamtmasse des Ionomers, beträgt.

Die Schutzschicht umfasst mindestens ein keramisches Material und ein fluorhaltiges Ionomer, wobei das keramische Material in dem fluorhaltigen Ionomer verteilt, also dispergiert ist. Mit anderen Worten kann die Schutzschicht ein einzelnes keramisches Material oder eine Mischung von keramischen Materialien umfassen. Dasselbe gilt auch für das fluorhaltige Ionomer. Mit anderen Worten kann die Schutzschicht ein einzelnes fluorhaltiges Ionomer oder aber eine Mischung von zwei oder mehreren fluorhaltigen Ionomeren umfassen. Das fluorhaltige Ionomer kann teilfluoriert oder perfluoriert sein oder es können Mischungen von teilfluorierten und/oder perfluorierten Ionomeren verwendet werden. Fluorierte Ionomere sind dem Fachmann bekannt, z.B. unter dem Handelsnamen Nafion® (The Chemours Company), Forblue i-series (AGC Inc.) oder Aquivion® (Solvay). Die Struktur der Seitenketten kann dabei eine unterschiedliche Anzahl CF₂-Gruppen oder auch verzweigte Strukturen aufweisen und ist im Einzelnen nicht beschränkt.

Das keramische Material ist im Einzelnen nicht beschränkt und zeichnet sich vorteilhafterweise durch elektrisch nichtleitende Eigenschaften aus und liegt in dem oder den fluorhaltigen Ionomeren dispergiert, also verteilt vor. Dies kann z.B. dadurch erzielt werden, dass in der Herstellung der Schutzschicht eine Schutzschichtdispersion vorbereitet wird, in der das keramische Material und das fluorhaltige Ionomer ausreichend vermischt werden bevor die Weiterverarbeitung zur Schutzschicht erfolgt. Unter elektrisch nichtleitenden Eigenschaften werden Materialien mit einer spezifischen Leitfähigkeit von weniger als 10⁻³ S/m verstanden. Die Leitfähigkeit wird an Pulvern bei einer Kompression von 50 MPa gemessen.

Es wurde festgestellt, dass die Verwendung der Schutzschicht, die mindestens ein keramisches Material und mindestens ein fluorhaltiges Ionomer umfasst, zwischen der Kohlenwasserstoffmembran und der Anode und/oder der Kathode die MEA, und hier insbesondere die Kohlenwasserstoffmembran, vor Oxidation und damit auch vor Korrosion schützt, sodass die MEA selbst bei anhaltend hohen Potentialen auf der Anodenseite oder der Kathodenseite nicht abgebaut wird. Als Folge verliert die MEA, die die Kohlenwasserstoffmembran mit einer Schutzschicht enthält, nicht ihre Leistungsfähigkeit.

Die Oxidation einer Kohlenwasserstoffmembran in einer MEA, die hohen Anoden- oder Kathodenpotentialen von größer als 1,5 V ausgesetzt ist und die keine Schutzschicht gemäß der vorliegenden Erfindung enthält, kann durch das Vorhandensein eines starken CO₂-Signals

am Anoden- oder Kathodenausgang einer Zelle nachgewiesen werden. Die Erfinder haben herausgefunden, dass dieses Signal in Gegenwart der Schutzschicht unterdrückt wird, was anzeigt, dass die Kohlenwasserstoffmembran im Wesentlichen keiner Oxidation unterliegt. Dies ist ein Beleg für die Effektivität des Ansatzes der Erfindung zur Lösung des vorstehenden Problems.

Ohne an eine Theorie gebunden zu sein wird angenommen, dass die Kohlenwasserstoffmembran in der MEA gemäß der vorliegenden Erfindung keiner Oxidation unterliegt, da die Schutzschicht das Potential an der Membranoberfläche auf Werte reduziert, die niedriger als das Anoden- oder Kathodenpotential sind. Um diesen Effekt zu maximieren, ist das keramische Material vorzugsweise nicht elektrisch leitfähig. Außerdem wird angenommen, dass das Vermeiden des Kontakts zwischen der Membranoberfläche und dem Elektrodenkatalysatormaterial die Kohlenwasserstoffmembran weiter vor oxidativem Abbau schützt. Die Schutzschicht ist aufgrund der stabilen Materialien, aus denen sie besteht, sehr stabil, wird daher weder durch die hohen Potentiale noch durch Kontakt mit einem Katalysator der Elektroden-schichten degradiert und schützt somit auch die Kohlenwasserstoffmembran vor Oxidation.

Gemäß einer vorteilhaften Weiterbildung ist die Schutzschicht frei von metallhaltigen Katalysatoren, da hierdurch die Korrosionsschutzwirkung am besten unterstützt wird.

Die Kohlenwasserstoffionomere, bzw. Kohlenwasserstoffmembranen daraus sind im Einzelnen nicht beschränkt.

Kohlenwasserstoffionomere, bzw. Kohlenwasserstoffmembranen daraus, sind vorzugsweise vom sulfonierten Typ. Sulfonierte Kohlenwasserstoffionomere werden typischerweise als sulfonierte Polystyrolcopolymere (SPS), sulfonierte Polyimide (SPI), sulfonierte Polyphenylene (SPP), Polymere vom sulfonierten Polyarylen-Typ oder sulfonierte Polyphosphazene (SPPH) klassifiziert. Zu diesen Klassen gehörend können die folgenden beispielhaften Kohlenwasserstoff-Ionomer-Typen erwähnt werden:

Sulfonierte Polyarylether (SPA), sulfonierte Polyaryletherethernitrile (SPAEN), sulfonierte Polyaryletherketone (SPA), sulfonierte Polyaryletherethernitrile (SPAEN), sulfonierte Polyarylethersulfone (SPAES), sulfonierte Polyarylethersulfonketone (SPAESK), sulfonierte Polyetheretherketone (SPEEK), sulfonierte Polyetherketone (SPEK), sulfonierte Polyethersulfone (SPES), sulfonierte Polyimide (SPI), sulfonierte Polyketonketone (SPKK), sulfonierte Polyphosphazene (SPPH), sulfonierte Polyphenylensulfone (SPPSf), sulfonierte Polyphenylensulfidsulfone (SPPSSf), sulfonierte Polyphenylensulfidsulfonitrile (SPPSSfN), sulfonierte Polystyrole (SPS), sulfonierte Polysulfone (SPSf), sulfonierte Polyphenylene (sPP), sulfonierte phenylierte Polyphenylene (sPPP).

Besonders stabile Kohlenwasserstoffmembranen sind ausgewählt aus sulfonierten Polyetherketonen, sulfonierten Polyetheretherketonen, sulfonierten Polyketonketonen, sulfonierten Polyphenylenen, sulfonierten phenylierten Polyphenylenen und Mischungen daraus.

- 5 Kohlenwasserstoffionomere können lineare Polymere, vernetzte Polymere, verzweigte Polymere, gepfropfte Polymere und/oder Blockpolymere sein. Sie können gegebenenfalls auch Heteroatome wie F, N, S und P enthalten. Blockcopolymere, die sulfonsäurereiche Blöcke abwechselnd mit sulfonsäurearmen oder nicht-sulfonierten Blöcken enthalten, sind besonders vorteilhaft im Hinblick auf die Kombination aus hoher Protonenleitfähigkeit, guten
10 mechanischen Eigenschaften und hoher Dimensionsstabilität.

- Es wurde zudem gefunden, dass das Vorhandensein des keramischen Materials in der Schutzschicht zusätzlich zu der Bereitstellung einer hohen Oxidationsstabilität für die MEA auch eine sehr gute Haftung zwischen der Schutzschicht und der Kohlenwasserstoffmembran sicherstellen kann, so dass die Kohlenwasserstoffmembran selbst unter dynamischen relativen
15 Feuchtigkeitsbedingungen (abwechselnd nass und trocken) oder Bedingungen, bei denen die Zelle nass und warm läuft, wie bei Wasserelektrolysezellen, und damit auch die gesamte MEA, ihre Integrität behält. Um eine solch gute Haftung zu erreichen, beträgt vorteilhafterweise ein Gesamtvolumen des keramischen Materials in der Schutzschicht, bezogen auf das Gesamtvolumen der Schutzschicht mindestens 17 Volumen% und insbesondere mindestens
20 25 Volumen% und insbesondere mindestens 30 Volumen%. Das Gesamtvolumen der Schutzschicht ist dabei als die Summe der Volumina der Einzelkomponenten definiert. Je geringer das Gesamtvolumen des keramischen Materials ist, desto mehr neigt die Schutzschicht aufgrund der geringen Kompatibilität zwischen dem (per)fluorierten Ionomer und dem Kohlenwasserstoffionomer der Kohlenwasserstoffmembran dazu, sich von der
25 Kohlenwasserstoffmembran abzulösen, und die MEA verliert an Leistung.

- Um bei guter Haftung eine sehr gute Protonenleitfähigkeit bereitzustellen, die durch einen ausreichend hohen Anteil an fluoriertem Ionomer erzielt wird, ist es vorteilhaft, wenn das Gesamtvolumen an keramischem Material in der Schutzschicht nicht zu hoch ist. Auch kann durch einen besonders hohen Anteil an keramischem Material die Schutzschicht spröde und
30 mechanisch instabil werden. Vorzugsweise beträgt daher das Gesamtvolumen des keramischen Materials in der Schutzschicht, bezogen auf das Gesamtvolumen der Schutzschicht weniger als 76 Volumen% und insbesondere weniger als 65 Volumen% und insbesondere weniger als 54 Volumen%.

- Besonders geeignete Volumenbereiche an keramischem Material sind von 17 bis 76
35 Volumen%, von 25 bis 65 Volumen% und insbesondere von 30 bis 54 Volumen%.

Der optimale Volumenanteil des keramischen Materials in der Schutzschicht kann im Hinblick auf die obigen Anforderungen durch Optimierung ermittelt werden, indem die Menge an keramischem Material bei geringen Werten startend und z.B. in 5 Volumen%-Schritten erhöht wird, bis die minimale Menge c_{C_min} gefunden wird, die eine gute Haftung liefert. Die Menge an keramischem Material kann dann weiter erhöht werden bis zu dem Punkt c_{C_max} , an dem der MEA-Ionenwiderstand durch die Schutzschicht messbar anzusteigen beginnt, z.B. um mehr als 5 % über dem Wert, bei dem anfänglich eine gute Haftung festgestellt wurde. Die optimale Menge an keramischem Material c_{C_opt} liegt dann zwischen den beiden Werten c_{C_min} und c_{C_max} . Im Allgemeinen kann der optimale Volumenanteil an keramischem Material von Faktoren wie der chemischen Natur des keramischen Materials, ihrer spezifischen Oberfläche (z.B. bestimmt durch BET, also mittels Stickstoffadsorption gemäß DIN ISO 9277:2003-05 „Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach dem BET-Verfahren“), dem zum Mischen des keramischen Materials mit dem fluorierten Ionomer verwendeten Verfahren usw. abhängen.

Die gute Haftung zwischen der Kohlenwasserstoffmembran und der Schutzschicht und im Allgemeinen zwischen den verschiedenen Schichten der MEA kann durch Eintauchen der MEA in kochendes Wasser für einen längeren Zeitraum, z.B. 4 Stunden, und der visuellen Beobachtung der MEA bestimmt werden. Ist die Haftung gut behält die MEA ihre Integrität, d.h., die verschiedenen Schichten trennen sich nicht voneinander und es trennen sich auch keine anderen kleinen Teile von der MEA ab.

Gemäß einer vorteilhaften Weiterbildung beträgt eine spezifische Oberfläche des keramischen Materials, gemessen nach BET (gemäß DIN ISO 9277:2003-05 „Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach dem BET-Verfahren“), 5 bis 800 m²/g und insbesondere 20 bis 500 m²/g. Keramische Materialien mit einer spezifischen Oberfläche im benannten Bereich lassen sich sehr gut in fluorierten Ionomeren dispergieren.

Das keramische Material ist vorteilhaft ein solches, das bei niedrigen Potentialen in Wasserstoff stabil ist. Mit anderen Worten ist das keramische Material in der Schutzschicht vorzugsweise bei niedrigen Potentialen (nahe Null) in Gegenwart von Wasserstoff reduktionsstabil. Tatsächlich wird die Anodenseite, insbesondere im Fall einer Brennstoffzellenanwendung, die meiste Zeit (Normalbetrieb) niedrigen Potentialen in einer Wasserstoffumgebung ausgesetzt sein. Aber auch in einer Wasserelektrolysezelle kann es vorkommen, dass die Anode bei Stopps niedrigen Potentialen ausgesetzt ist, wobei Wasserstoff von der Kathodenseite auf die Anodenseite übertritt. Wenn daher das keramische Material bei niedrigen Potentialen gegenüber Wasserstoff nicht stabil ist, wird das Metall reduziert und allmählich aufgelöst, und die Funktion der Schutzschicht geht mit der Zeit verloren. Bei Wasserelektrolysezellenanwendungen ist diese Anforderung weniger streng, da die Anode

weniger häufig niedrigen Potentialen ausgesetzt wird; zusätzlich können Stoppstrategien entwickelt werden, die das Auftreten eines solchen Zustands an der Anode überhaupt verhindern (z.B. das Ziehen sehr kleiner Ströme aus dem Stapel). Im Lichte einer sehr guten Reduktionsstabilität ist es daher vorteilhaft, wenn das keramische Material einen Gewichtsverlust von weniger als 2 Masse% aufweist, wenn das keramische Material für 12 Stunden bei einer Temperatur von 80 °C einem 3,3 Vol%-igen Wasserstoffstrom in Argon ausgesetzt wird.

Weiter vorteilhaft ist das keramische Material ausgewählt aus mindestens einem aus Oxiden, Nitriden, Carbiden, Siliciden, Boriden und Mischungen daraus. Die Oxide, Nitride, Carbide, Silicide und Boride sind im Einzelnen nicht beschränkt. Vorteilhaft handelt es sich aber um Oxide, Nitride, Carbide, Silicide und Boride von mindestens einem der nachfolgenden Metalle: Silizium, Tantal, Niob, Zink, Titan, Zirkonium, Cer, Wolfram, Antimon oder Mischungen davon. Aufgrund der sehr guten Reduktionsstabilität ist das keramische Material insbesondere ausgewählt aus Nb₂O₅, Ta₂O₅, SiO₂, WO₃, ZrO₂ und Mischungen daraus.

Weiter vorteilhaft im Lichte eines minimalen zusätzlichen Protonenwiderstands durch die MEA kann das Äquivalentgewicht des protonenleitfähigen Polymers der Schutzschicht weniger als 1050 g/mol, bevorzugt weniger als 950 g/mol und weiter bevorzugt weniger als 850 g/mol betragen. Das Äquivalentgewicht gibt dabei das Gewicht des Ionomers pro Mol an funktionellen Gruppen, insbesondere Sulfonsäuregruppen, an.

Die Schichtdicke der Schutzschicht kann weiter vorteilhaft im Lichte eines minimalen zusätzlichen Protonenwiderstands durch die MEA angepasst bzw. ausgewählt werden. Die untere Grenze der Schichtdicke ist dabei nicht besonders beschränkt, solange eine Schicht mit kontrollierter Schichtdicke ohne Defekte hergestellt wurde. Vorzugsweise hat die Schutzschicht eine Schichtdicke von größer oder gleich 0,1 µm, weiter bevorzugt von größer oder gleich 0,15 µm, noch weiter bevorzugt von größer oder gleich 0,2 µm. Wesentlich dabei ist, dass die Schicht durchgehend, in anderen Worten geschlossen ist, d.h. dass sie keine Risse oder Fehlstellen aufweist. Die Schichtdicke kann mittels Rasterelektronenmikroskopie bestimmt werden.

Im Zuge einer leichtbauenden Bauweise der MEA und eines minimalen zusätzlichen Protonenwiderstands ist es ferner vorteilhaft, wenn die Schichtdicke der Schutzschicht nicht zu groß und damit insbesondere kleiner als 10 µm, insbesondere kleiner als 5 µm und insbesondere kleiner als 3 µm ist.

Besonders vorteilhaft liegt die Schichtdicke der Schutzschicht in einem Bereich von 0,1 bis 10 µm, insbesondere von 0,2 bis 5 µm und insbesondere in einem Bereich von 0,5 bis 3 µm.

Die Kathode umfasst mindestens einen die Kathodenreaktion katalysierenden Katalysator. Vorteilhafterweise umfasst die Kathode mindestens einen platinhaltigen Katalysator, wobei eine Beladung der Kathode mit Katalysator, ausgedrückt in Platingewicht pro Flächeneinheit der Kathode insbesondere von 0,02 bis 1 mgPt/cm², insbesondere von 0,05 bis 0,6 mgPt/cm² und insbesondere von 0,1 bis 0,4 mgPt/cm² beträgt. Der platinhaltige Katalysator kann Platin oder eine Platinlegierung sein.

Besonders vorteilhaft, um die Effizienz der Kathodenreaktion zu verbessern, ist der platinhaltige Katalysator der Kathode geträgert, wobei der Träger des platinhaltigen Katalysators vorzugsweise Kohlenstoff umfasst.

Um im Fall der Wasserelektrolyse die Effizienz der MEA zu gewährleisten, bzw. im Fall der Brennstoffzelle die Dauerstabilität zu verbessern, umfasst die Anode mindestens einen Sauerstoffevolutionskatalysator (OER-Katalysator).

Aufgrund der sehr guten katalytischen Aktivität und der Stabilität gegenüber Auflösen während des Betriebs umfasst der OER-Katalysator insbesondere Iridiumoxid oder ein Iridium-Ruthenium-Mischoxid. Alternativ oder additiv kann der OER-Katalysator geträgert sein, insbesondere auf einem unedlen Metalloxid, das vorzugsweise ein Titanoxid oder ein Nioboxid ist. Als unedle Metalle werden im Sinne der vorliegende Erfindung Metalle mit einem Standardpotential vs. RHE von kleiner 0,7 V verstanden.

Eine weitere vorteilhafte Weiterbildung sieht im Lichte der Effizienzsteigerung der MEA vor, dass die Anode ferner einen Wasserstoffoxidiationsreaktionskatalysator (HOR-Katalysator) umfasst, insbesondere einen platinhaltigen HOR-Katalysator, wobei die Beladung der Anode mit platinhaltigem HOR-Katalysator, ausgedrückt in Platingewicht pro Flächeneinheit der Anode insbesondere von 0,01 bis 0,2 mgPt/cm² und insbesondere von 0,03 bis 0,1 mgPt/cm² beträgt. Besonders vorteilhaft ist der HOR-Katalysator auf einem kohlenstoffhaltigen Träger geträgert.

Die Membranelektrodenanordnung ist vorteilhafterweise entweder als Brennstoffzellenmembranelektrodenanordnung oder als Wasserelektrolysezellenmembranelektrodenanordnung ausgebildet.

Sofern die MEA als Wasserelektrolysezellenmembranelektrodenanordnung ausgebildet ist, beträgt eine Beladung der Anode mit Katalysator, ausgedrückt in Iridiumgewicht pro Flächeneinheit der Anode vorteilhafterweise von 0,05 bis 2 mgIr/cm², insbesondere von 0,1 bis 1,5 mgIr/cm² und insbesondere von 0,2 bis 1 mgIr/cm².

Sofern die MEA als Brennstoffzellenmembranelektrodenanordnung ausgebildet ist, beträgt eine Beladung der Anode mit Katalysator, ausgedrückt in Iridiumgewicht pro Flächeneinheit

der Anode vorteilhafterweise von 0,005 bis 0,05 mgIr/cm², insbesondere von 0,006 bis 0,03 mgIr/cm².

Sofern die MEA als Wasserelektrolysezellenmembranelektrodenanordnung ausgebildet ist, beträgt eine Schichtdicke der Kohlenwasserstoffmembran vorzugsweise 150 µm oder weniger.

- 5 Die Kohlenwasserstoffmembran kann eine mechanische Verstärkung aufweisen, beispielsweise in Form von Fasern oder verstärkenden Strukturen. Eine Verstärkungsstruktur kann beispielhaft während des Herstellungsprozesses der Kohlenwasserstoffmembran aus einer Ionomerdispersion oder Ionomerlösung eingeführt werden. In diesem Fall wird eine zuvor ausgebildete Verstärkungsstruktur, wie keramische Materialien oder polymere Materialien, wie
- 10 bspw. (bi-)axial gerecktes PTFE (ePTFE, engl.: expanded PTFE) oder gewebte Strukturen wie bspw. Gewebe aus Polyketon-(PK)-Fasern, Polyetherketon-(PEK)-Fasern, Polyetheretherketon-(PEEK)-Fasern, Perfluoralkoxyalkan-(PFA)-Fasern oder Polyphenylensulfid-(PPS)-Fasern mit einer entsprechenden Ionomerdispersion imprägniert und anschließend getrocknet, so dass die Poren der Verstärkungsstruktur mit Ionomer
- 15 sind. In diesem Fall, in dem die Kohlenwasserstoffmembran eine mechanische Verstärkung aufweist, ist die Schichtdicke der Kohlenwasserstoffmembran vorteilhafterweise von 20 bis 120 µm, insbesondere von 30 bis 100 µm.

Sofern die MEA als Brennstoffzellenmembranelektrodenanordnung ausgebildet ist, beträgt eine Schichtdicke der Kohlenwasserstoffmembran vorzugsweise 20 µm oder weniger.

- 20 Die Kohlenwasserstoffmembran kann eine mechanische Verstärkung aufweisen, beispielsweise in Form von Fasern oder verstärkenden Strukturen. Eine Verstärkungsstruktur kann beispielhaft während des Herstellungsprozesses der Kohlenwasserstoffmembran aus einer Ionomerdispersion oder Ionomerlösung eingeführt werden. In diesem Fall wird eine zuvor ausgebildete Verstärkungsstruktur, wie keramische Materialien oder polymere Materialien, wie
- 25 bspw. (bi-)axial gerecktes PTFE (ePTFE, engl.: expanded PTFE) oder gewebte Strukturen wie bspw. Gewebe aus Polyketon-(PK)-Fasern, Polyetherketon-(PEK)-Fasern, Polyetheretherketon-(PEEK)-Fasern, Perfluoralkoxyalkan-(PFA)-Fasern oder Polyphenylensulfid-(PPS)-Fasern mit einer entsprechenden Ionomerdispersion imprägniert und anschließend getrocknet, so dass die Poren der Verstärkungsstruktur mit Ionomer
- 30 sind. In diesem Fall, in dem die Kohlenwasserstoffmembran der Brennstoffzellenmembranelektrodenanordnung eine mechanische Verstärkung aufweist, ist die Schichtdicke der Kohlenwasserstoffmembran vorteilhafterweise von 5 bis 15 µm.

Zwischen die Schutzschicht und die Anode oder zwischen die Schutzschicht und die Kathode können bei Bedarf weitere zusätzliche Schichten eingefügt werden.

Des Weiteren erfindungsgemäß werden auch eine Wasserelektrolysezelle und eine Brennstoffzelle beschrieben, die die erfindungsgemäße Membranelektrodenanordnung umfassen. Durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Membranelektrodenanordnung wird auch die Lebensdauer der Wasserelektrolysezelle und der Brennstoffzelle verbessert, da
5 die Korrosion und Oxidation der MEA reduziert sind. Die Wasserelektrolysezelle bzw. die Brennstoffzelle sind insbesondere eine PEM-Wasserelektrolysezelle oder eine PEM-Brennstoffzelle.

Die vorteilhaften Weiterbildungen der erfindungsgemäßen Membranelektrodenanordnung finden auch Anwendung auf die erfindungsgemäße Brennstoffzelle und die erfindungsgemäße
10 Wasserelektrolysezelle.

Ferner erfindungsgemäß wird auch ein erstes Verfahren zur Herstellung einer wie vorstehend offenbarten Membranelektrodenanordnung beschrieben. Das Verfahren umfasst dabei zunächst einen Schritt des Herstellens einer Schutzschichtdispersion, die mindestens ein keramisches Material und mindestens ein fluorhaltiges Ionomer umfasst, wie für die
15 erfindungsgemäße MEA vorstehend dargelegt. Das keramische Material und das Ionomer werden in einem flüssigen Medium dispergiert oder suspendiert, beispielsweise einem polaren organischen Lösungsmittel oder einem Gemisch aus polaren organischen Lösungsmitteln oder Wasser oder vorzugsweise einem Gemisch aus Wasser und einem oder mehreren polaren organischen Lösungsmitteln. Nicht einschränkende Beispiele für polare organische
20 Lösungsmittel sind Aceton, Acetonitril, Dimethylformamid (DMF), Dimethylsulfoxid (DMSO), N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), 1-Propanol, 2-Propanol, Ethanol, 1-Butanol oder tert-Butylalkohol.

Zur Herstellung der Schutzschichtdispersion können das keramische Material und das fluorhaltige Ionomer miteinander in einer Kugelmühle (Mahlmedium: ZrO_2 -Kugeln) gemahlen werden. Die Mahlzeit kann z.B. 120 Minuten betragen, richtet sich aber nach der
25 Dispergierfähigkeit des keramischen Materials und kann entsprechend angepasst werden.

Alternativ oder additiv kann auch die Verwendung von Ultraschall oder verschiedenen Mahlkörpermühlen zur Dispersionsherstellung zur Anwendung kommen. Unter Mahlkörpermühlen fallen z.B. Kugelmühlen, Rühr-Perlmühlen, Rührwerksmühlen, Attritoren und spezifische Walzwerke.

30 In der nachfolgenden Beschreibung umfasst der Begriff Elektrode im Fall der Brennstoffzelle sowohl die Anode als auch die Kathode, im Fall der Wasserelektrolyse insbesondere nur die Anode, da auf diesen Elektroden hohe Potentiale von $> 1,5$ V auftreten können und die Schutzschicht einen vorteilhaften Effekt ausüben kann.

In einem weiteren Verfahrensschritt wird die Schutzschichtdispersion auf eine Elektrode oder eine Kohlenwasserstoffmembran aufgebracht. Als Applikationsverfahren kommen insbesondere gängige Technologien wie bspw. Schlitzdüsen, Rakel, Spiralapplikatoren, Siebdruck oder auch Sprüheinrichtungen zur Anwendung.

- 5 Anschließend wird die Schutzschichtdispersion unter Erhalt der Schutzschicht auf der Elektrode oder der Kohlenwasserstoffmembran getrocknet.

10 Sofern die Schutzschichtdispersion auf die Elektrode aufgebracht wurde, kann in einem weiteren Verfahrensschritt ein Laminieren der mit der Schutzschicht versehenen Elektrode und der Kohlenwasserstoffmembran erfolgen. Die Laminationstemperatur beträgt dabei insbesondere 150 bis 190 °C, und ein Druck beträgt von 1 bis 3 MPa. Die Laminationsdauer kann etwa eine Minute betragen.

Die vorstehende Verfahrensweise findet auch Anwendung, sofern die Schutzschichtdispersion auf die Kohlenwasserstoffmembran aufgebracht wurde. Es erfolgt sodann ein Laminieren mit der Elektrode.

- 15 Dieses erste erfindungsgemäße Verfahren ist einfach unter Verwendung von herkömmlichen Technologien umsetzbar und ermöglicht die Herstellung einer MEA mit hoher Oxidations- und Korrosionsstabilität.

20 Gemäß einem zweiten erfindungsgemäßen Verfahren umfasst die Herstellung der erfindungsgemäßen MEA zunächst erneut das Herstellen einer Schutzschichtdispersion, das wie für das erste Verfahren dargelegt, ausgeführt werden kann. Die Schutzschichtdispersion umfasst wiederum mindestens ein keramisches Material und mindestens ein fluorhaltiges Ionomer.

25 Im Anschluss daran wird die Schutzschichtdispersion auf ein Substrat aufgebracht. Das Substrat ist gegenüber der Schutzschichtdispersion inert, weist also keine chemische oder physikalische Reaktivität in Verbindung mit der Schutzschichtdispersion auf.

In einem weiteren Verfahrensschritt wird die Schutzschichtdispersion unter Herstellung der Schutzschicht getrocknet und somit ein sogenanntes Decal erhalten.

Die Schutzschicht wird sodann auf die Elektrode oder auf die Kohlenwasserstoffmembran übertragen und anschließend das Substrat entfernt.

- 30 Je nachdem, ob die Schutzschicht auf die Elektrode oder auf die Kohlenwasserstoffmembran durch das Decalverfahren übertragen wurde, kann des Weiteren ein Laminieren mit entweder

einer Kohlenwasserstoffmembran oder einer Elektrode ausgeführt werden, wie für das erste erfindungsgemäße Verfahren vorstehend dargelegt.

Auch dieses zweite erfindungsgemäße Verfahren ist einfach unter Verwendung von herkömmlichen Technologien umsetzbar und ermöglicht die Herstellung einer MEA mit hoher
5 Oxidations- und Korrosionsstabilität.

Gemäß einem dritten erfindungsgemäßen Verfahren wird zunächst wiederum, wie bereits vorstehend dargelegt, eine Schutzschichtdispersion hergestellt, die mindestens ein keramisches Material und mindestens ein fluorhaltiges Ionomer umfasst.

Des Weiteren wird eine Elektrodendispersion hergestellt. Die Elektrodendispersion umfasst
10 insbesondere mindestens eine katalytisch aktive Substanz, wie für die erfindungsgemäße MEA dargelegt.

Sodann wird ein weiteres Decalverfahren ausgeführt, indem zunächst die Elektrodendispersion und dann die Schutzschichtdispersion auf die auf das Substrat aufgebrachte Elektrodendispersion aufgebracht wird. Es entsteht also eine Schichtanordnung:
15 Substrat/Elektrodendispersion/Schutzschichtdispersion.

Die Dispersionen werden getrocknet. Dabei ist keine besondere Reihenfolge einzuhalten. Z.B. kann zunächst die Elektrodendispersion getrocknet oder teilgetrocknet werden bevor die Schutzschichtdispersion aufgebracht wird oder es wird die Schutzschichtdispersion auf die noch nicht getrocknete oder nicht vollständig getrocknete Elektrodendispersion aufgebracht
20 und beide Dispersionen werden gleichzeitig unter Herstellung der Elektrodenschicht und der Schutzschicht auf dem Substrat getrocknet.

Sodann wird das Decal, also die getrocknete Elektrodenschicht-Schutzschicht-Anordnung auf die Kohlenwasserstoffmembran übertragen, so dass die Schutzschicht zwischen Kohlenwasserstoffmembran und Elektrode angeordnet wird.

25 Durch das dritte erfindungsgemäße Verfahren ist die Herstellung einer MEA mit hoher Oxidations- und Korrosionsstabilität einfach unter Verwendung von herkömmlichen Technologien möglich.

An die vorstehenden Verfahrensschritte des dritten erfindungsgemäßen Verfahrens kann sich ein Schritt des Laminierens der Elektrodenschicht-Schutzschicht-Anordnung und der
30 Kohlenwasserstoffmembran anschließen, wie für das erste und zweite erfindungsgemäße Verfahren bereits dargelegt.

Gemäß einem vierten erfindungsgemäßen Verfahren wird zunächst wiederum, wie bereits vorstehend dargelegt, eine Schutzschichtdispersion hergestellt, die mindestens ein keramisches Material und mindestens ein fluorhaltiges Ionomer umfasst.

Des Weiteren wird eine Elektrodispersion (Anodendispersion bzw. Kathodendispersion) hergestellt. Die Elektrodispersion umfasst insbesondere mindestens eine katalytisch aktive Substanz, wie für die erfindungsgemäße MEA dargelegt.

Sodann wird die Schutzschichtdispersion auf die Kohlenwasserstoffmembran aufgebracht und anschließend die Elektrodispersion auf die Schutzschichtdispersion aufgebracht.

Es erfolgt des Weiteren ein Trocknen der Dispersionen unter Herstellung der Elektrodeschicht und der Schutzschicht, wobei die Dispersionen nacheinander oder gemeinsam getrocknet werden können.

Auch das vierte erfindungsgemäße Verfahren führt zur einer MEA mit verbesserter Oxidations- und Korrosionsstabilität, wobei das Verfahren, einfach mit herkömmlichen Technologien umsetzbar ist.

Sofern die herzustellende MEA eine Brennstoffzellenmembranelektrodenanordnung ist, kann auch das folgende, fünfte erfindungsgemäße Verfahren zur Anwendung kommen.

In einem ersten Schritt erfolgt wie bereits für alle vorstehenden Verfahren dargelegt, das Herstellen einer Schutzschichtdispersion, die mindestens ein keramisches Material und mindestens ein fluorhaltiges Ionomer umfasst. Ebenso erfolgt das Herstellen einer Elektrodispersion.

Sodann wird die Elektrodispersion (Anodendispersion bzw. Kathodendispersion) auf eine Gasdiffusionsschicht aufgebracht und anschließend die Schutzschichtdispersion auf die Elektrodispersion aufgebracht.

Es erfolgt des Weiteren ein Trocknen der Dispersionen unter Herstellung der Elektrodeschicht und der Schutzschicht, wobei die Dispersionen nacheinander oder gemeinsam getrocknet werden können.

Sodann wird die Schutzschicht-Elektrodeschicht-Gasdiffusionsschicht-Anordnung auf eine Kohlenwasserstoffmembran angeordnet und es kann sich ein Schritt des Laminierens, wie für die vorstehenden Verfahren offenbart, anschließen.

In einem alternativen Verfahrensschritt des fünften Verfahrens wird die Schutzschichtdispersion auf eine Kohlenwasserstoffmembran aufgebracht. In einem weiteren

Verfahrensschritt wird die Schutzschichtdispersion unter Herstellung der Schutzschicht getrocknet. Sodann wird die Elektrodenschicht-Gasdiffusionsschicht-Anordnung auf eine Schutzschicht-Kohlenwasserstoffmembran-Anordnung angeordnet und es kann sich ein Schritt des Laminierens, wie für die vorstehenden Verfahren offenbart, anschließen.

- 5 Auch das fünfte erfindungsgemäße Verfahren führt zur einer MEA mit verbesserter Oxidations- und Korrosionsstabilität, wobei das Verfahren, einfach mit herkömmlichen Technologien umsetzbar ist.

- An alle vorstehend offenbarten Verfahren kann sich ein weiterer Verfahrensschritt des Temperns in einem Temperaturbereich von 150 bis 200 °C anschließen, um die mechanischen
10 Eigenschaften der Schutzschicht zu festigen. Dieser Schritt kann eventuell mit einem der Decalverfahren zusammenfallen.

- In allen vorstehenden Verfahren kann die jeweilige Gegenelektrode durch ein Decalverfahren, durch Direktbeschichtung oder als Gasdiffusionselektrode bereitgestellt werden. Hierbei sind die jeweiligen Verfahren für die Anoden- und Kathodenseite unabhängig voneinander
15 kombinierbar.

- Die Herstellung der erfindungsgemäßen MEA gemäß den erfindungsgemäßen Verfahren ist einfach und mit hohen Produktionsraten mit Techniken und Ausrüstungen nach dem Stand der Technik, die bereits bei der Produktion von Brennstoffzellenmembranelektrodenanordnungen und Wasserelektrolysezellenmembranelektrodenanordnungen verwendet werden, realisierbar.
- 20 Weitere Einzelheiten, Vorteile und Merkmale der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus nachfolgender Beschreibung von Ausführungsbeispielen anhand der Zeichnung. Es zeigt:

Fig. 1 eine MEA gemäß einer ersten Ausführungsform im Schnitt.

In Fig. 1 sind nur die wesentlichen Komponenten der MEA dargestellt. Alle übrigen Komponenten sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

- 25 Im Detail zeigt Fig. 1 eine MEA 1, die für eine Brennstoffzelle oder eine Elektrolysezelle Anwendung finden kann.

- Die MEA 1 ist im Schnitt dargestellt und umfasst eine Anode 2, eine Kathode 3 und eine zwischen der Anode 2 und der Kathode 3 liegende Kohlenwasserstoffmembran 4. Zwischen der Kohlenwasserstoffmembran 4 und der Anode 2 ist eine Schutzschicht 5 vorhanden, die die
30 MEA 1 vor Korrosion und Oxidationsprozessen schützt.

Dieser Schutzmechanismus zeigt sich z.B. bei Anwendung der MEA in einer Brennstoffzelle, wenn diese unter kalten und nassen Bedingungen betrieben wird oder bei schnellen

Übergängen, wo die Zellen der Brennstoffzelle an der Anode einen Wasserstoffmangel erleiden, so dass der Anode nicht genügend Wasserstoff zugeführt wird, um den Stapelstrom aufrechtzuerhalten und ausreichend Elektronen zur Verfügung zu stellen, was die betroffenen Zellen in eine Spannungsumkehr treibt. Unter einer solchen Zellenumkehrbedingung steigt die Anodenspannung auf Werte, die weit über der Kathodenspannung liegen können (z.B. >1,5 V gegen RHE). Hierdurch kann die Anodenseite der Brennstoffzellen schnell korrodieren und ausfallen, was durch die erfindungsgemäße MEA verhindert wird.

Die vorstehenden vorteilhaften Effekte zeigen sich auch bei Anwendung der MEA in einer Wasserelektrolysezelle. Hier erfolgt die Sauerstoffentwicklung an der Anode bei Potentialen oberhalb des thermodynamischen Potentials für die Wasserspaltung, das 1,23 V gegen RHE beträgt. Typische Anodenpotentiale liegen aufgrund von Reaktionsüberspannungen weit über diesem Wert, normalerweise zwischen 1,5 V und 2,0 V. In diesem Spannungsbereich sind Kohlenstoffe nicht stabil und werden über längere Zeit oxidiert. Diese Oxidationsprozesse werden durch die erfindungsgemäße MEA ebenfalls verhindert.

Diese unerwarteten vorteilhaften Effekte sind auf die Struktur der MEA 1 zurückzuführen, wie sie in Fig. 1 dargelegt ist. Hier ist zwischen der Kohlenwasserstoffmembran 2 und der Anode 3 die Schutzschicht 5 vorhanden, die mindestens ein keramisches Material 6 und mindestens ein fluorhaltiges Ionomer 7 umfasst, wobei das keramische Material 6 in dem fluorhaltigen Ionomer 7 verteilt ist. Das Gesamtvolumen an keramischem Material 6 liegt insbesondere in einem Bereich von 17 bis 76 Volumen%, bezogen auf das Gesamtvolumen der Schutzschicht 5.

Das keramische Material 6 ist vorteilhafterweise ausgewählt aus Oxiden, Nitriden, Carbiden, Siliciden, Boriden und Mischungen daraus, von mindestens einem, ausgewählt aus Silizium, Tantal, Niob, Zink, Titan, Zirkonium, Cer, Wolfram, Antimon oder Mischungen davon. Zudem ist das keramische Material 6 insbesondere reduktionsstabil gegenüber Wasserstoff. Hierzu ist es vorteilhafterweise ausgewählt aus Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , SiO_2 , WO_3 , ZrO_2 und Mischungen daraus.

Das Äquivalentgewicht des protonenleitfähigen Polymers (7) der Schutzschicht beträgt dabei weniger als 1050 g/mol und insbesondere weniger als 950 g/mol und insbesondere weniger als 850 g/mol, so dass auch bei einer begrenzten Menge an Ionomer eine ausreichende Anzahl an protonenleitfähigen Sulfonsäuregruppe vorhanden ist und damit die Schutzschicht insgesamt eine hohe Protonenleitfähigkeit aufweist.

Eine Schichtdicke S der Schutzschicht 5 liegt insbesondere in einem Bereich von 0,1 bis 10 μm , so dass die Schutzwirkung bei möglichst geringem Eigenvolumen und Eigengewicht besonders effizient ausgebildet ist.

Die Kohlenwasserstoffmembran 4 umfasst insbesondere sulfonierte Polyetherketone, sulfonierte Polyetheretherketone, sulfonierte Polyketonketone, sulfonierte Polyphenylene, sulfonierte phenylierte Polyphenylene und Mischungen daraus.

Die Kathode 3 umfasst mindestens einen platinhaltigen Katalysator, wobei eine Beladung der Kathode 3 mit Katalysator, ausgedrückt in Platingewicht pro Flächeneinheit der Kathode 3 insbesondere zwischen 0,02 und 1 mgPt/cm² beträgt und der Katalysator insbesondere auf einem kohlenstoffhaltigen Träger geträgert ist.

Die Anode 2 umfasst ebenfalls mindestens einen Katalysator, der Iridiumoxid oder ein Iridium-Ruthenium-Mischoxid umfasst, der ggf. auf einem unedlen Metalloxid wie insbesondere Titanoxid oder Nioboxid geträgert ist.

Die Anode 2 kann ferner vorteilhafterweise einen Wasserstoffoxidiationsreaktionskatalysator umfassen, insbesondere einen platinhaltigen Wasserstoffoxidiationsreaktionskatalysator, wobei die Beladung mit der Anode 2 mit platinhaltigem Wasserstoffoxidiationskatalysator ausgedrückt in Platingewicht pro Flächeneinheit der Anode 2 insbesondere von 0,01 bis 0,2 mgPt/cm² beträgt.

Neben der vorstehenden schriftlichen Beschreibung der Erfindung wird zu deren ergänzender Offenbarung hiermit explizit auf die zeichnerische Darstellung der Erfindung in Fig. 1 Bezug genommen.

Herstellung von erfindungsgemäßen Membranelektrodenanordnungen in Form von katalysatorbeschichteten Membranen (CCM)

Es wurden katalysatorbeschichtete Membranen (CCM) hergestellt aus Anodenkatalysatorschichten, die 50 Masse% Pt auf graphitisiertem Kohlenstoff mit einer Platinbeladung von 0,05 mg Pt/cm² enthielten und Kathodenkatalysatorschichten, die 50 Masse% PtCo auf Kohlenstoff mit einer Platinbeladung von 0,50 mg Pt/cm² enthielten. Katalysator beschichtete Membranen (CCMs) wurden sodann hergestellt durch Anwendung eines Decal-Verfahrens (Standard-Decal-Übertragverfahren), wobei eine Ionormembran zwischen einer Anodenschicht und auf der anderen Seite der Membran gegenüberliegenden Kathodenschicht angeordnet wurde. Die aktive Fläche beider Katalysatorschichten betrug 71 mm x 62 mm und die Membrangröße betrug 100 mm x 100 mm. Tabelle 1 fasst die CCM Zusammensetzungen zusammen.

Es wurde eine Anodenkatalysatortinte hergestellt durch Mischen eines Pt/C (50 Masse% Pt auf Kohlenstoff) Katalysators sowie eines Iridiumoxid Katalysators in Wasser, organische Lösungsmittel und einer D79-25BS PFSA Ionomerdispersion von Solvay Specialty Polymers. Das Platin-Iridium-Masseverhältnis betrug 1:1. Das Ionomer-Kohlenstoff-Masseverhältnis

betrug 0,8:1. Die Anodenkatalysatortinte wurde für 120 Minuten in einer Kugelmühle (Mahlmedium: ZrO_2 -Kugeln mit einem Durchmesser von 1 mm) gemahlen. Eine Anodenkatalysatorschicht wurde durch Aufbringen und Trocknen der Katalysatortinte auf ein Substrat (Decalverfahren) hergestellt.

- 5 Eine Kathodenkatalysatortinte wurde hergestellt durch Mischen eines PtCo/C (50 Masse% PtCo auf Kohlenstoff) Katalysators, Wasser, organischen Lösungsmitteln und einer D79-25BS PFSA Ionomerdispersion von Solvay Specialty Polymers. Das Ionomer-Kohlenstoff-Masseverhältnis betrug 1:1. Die Kathodenkatalysatortinte wurde für 120 Minuten in einer Kugelmühle (Mahlmedium: ZrO_2 -Kugeln mit einem Durchmesser von 1 mm) gemahlen. Eine
- 10 Kathodenkatalysatorschicht wurde durch Aufbringen und Trocknen der Katalysatortinte auf ein Substrat (Decalverfahren) hergestellt.

Beispiel 1 (Kohlenwasserstoffmembran mit Schutzschicht)

- Zur Herstellung der Schutzschichtdispersion wurden 0,83g Nb_2O_5 (BET-Oberfläche 6,2 m^2/g), 1,40 g D79-25BS (Solvay, PFSA Ionomerdispersion, 25 Masse%) und 7,77g organische
- 15 Lösungsmittel gemischt und für 120 Minuten in einer Kugelmühle (Mahlmedium: ZrO_2 -Kugeln mit einem Durchmesser von 1 mm) gemahlen. Das Masseverhältnis des Metalloxids zu Ionomer betrug 2,37:1. Dies entsprach einem Volumenanteil des Nioboxids von 52 Volumen%. Die Umrechnung erfolgte über die Dichte des Nioboxids von 4,6 g/cm^3 und die Dichte des Ionomers von 2,1 g/cm^3 . Anschließend wurde die Anode mit Hilfe eines Spiralrakels (4 μm
- 20 Drahtdurchmesser) mit der Schutzschichtdispersion überschichtet und für 5 Minuten bei 120 °C in einem Ofen getrocknet. Die resultierende Schichtdicke der Schutzschicht, gemessen mittels Rasterelektronenmikroskopie, betrug etwa 200 nm.

- Anoden- und Kathodenschichten wurden entsprechend der vorherigen Beschreibung hergestellt. Zur Herstellung der CCM wurde eine Kohlenwasserstoffmembran vom sPEEK-Typ
- 25 mit einer Dicke von 7 μm verwendet. Die Kohlenwasserstoffmembran wurde zwischen der Schutzschicht-Anoden-Anordnung und der Kathode angeordnet und bei einer Temperatur von 160 °C und einem Druck von 3 MPa für 1 Minute laminiert und anschließend wurden die Substrate (Decal) entfernt.

Beispiel 2 (Kohlenwasserstoffmembran mit Schutzschicht)

- 30 Zur Herstellung der Schutzschichtdispersion wurden 0,59 g Nb_2O_5 (BET-Oberfläche 6,2 m^2/g), 2,36 g D79-25BS (Solvay, PFSA Ionomerdispersion, 25 Masse%) und 7,05 g organische Lösungsmittel gemischt und für 120 Minuten in einer Kugelmühle (Mahlmedium: ZrO_2 -Kugeln mit einem Durchmesser von 1 mm) gemahlen. Das Masseverhältnis des Metalloxids zu Ionomer betrug 1:1. Dies entsprach einem Volumenanteil des Nioboxids von 31 Volumen%.

Die Umrechnung erfolgte über die Dichte des Nioboxids von $4,6 \text{ g/cm}^3$ und die Dichte des Ionomers von $2,1 \text{ g/cm}^3$. Anschließend wurde die Anode mit Hilfe eines Spiralrakels ($4 \text{ }\mu\text{m}$ Drahtdurchmesser) mit der Schutzschichtdispersion überschichtet und für 5 Minuten bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ in einem Ofen getrocknet. Die resultierende Schichtdicke der Schutzschicht, gemessen mittels
5 Rasterelektronenmikroskopie, betrug etwa 200 nm .

Anoden- und Kathodenschichten wurden entsprechend der vorherigen Beschreibung hergestellt. Zur Herstellung der CCM wurde eine Kohlenwasserstoffmembran vom sPEEK-Typ mit einer Dicke von $7 \text{ }\mu\text{m}$ verwendet. Die Kohlenwasserstoffmembran wurde zwischen der Schutzschicht-Anoden-Anordnung und der Kathode angeordnet und bei einer Temperatur von
10 $160 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem Druck von 3 MPa für 1 Minute laminiert und anschließend wurden die Substrate (Decal) entfernt.

Vergleichsbeispiel 1 (Kohlenwasserstoffmembran)

Anoden- und Kathodenschichten wurden entsprechend der vorherigen Beschreibung hergestellt. Es wurde keine Schutzschicht verwendet. Zur Herstellung der CCM wurde derselbe
15 Kohlenwasserstoffmembrantyp wie für Beispiel 1, mit einer Dicke von $7 \text{ }\mu\text{m}$ verwendet.

Vergleichsbeispiel 2 (PFSA-Membran)

Anoden- und Kathodenschichten wurden entsprechend der vorherigen Beschreibung hergestellt. Es wurde keine Schutzschicht verwendet. Zur Herstellung der CCM wurde eine PFSA-Membran mit einer Dicke von $12 \text{ }\mu\text{m}$ verwendet.

20 Vergleichsbeispiel 3 (Kohlenwasserstoffmembran)

Anoden- und Kathodenschichten wurden entsprechend der vorherigen Beschreibung hergestellt. Es wurde eine Schutzschicht verwendet, die nur aus Ionomer besteht. Hierzu wurden $1,40 \text{ g}$ D79-25BS (Solvay, PFSA Ionomerdispersion, $25 \text{ Masse}\%$) und $7,77 \text{ g}$ organische Lösungsmittel gemischt. Anschließend wurde die Anode mit Hilfe eines Spiralrakels
25 ($8 \text{ }\mu\text{m}$ Drahtdurchmesser) mit der Schutzschichtdispersion überschichtet und für 5 Minuten bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ in einem Ofen getrocknet. Die resultierende Schichtdicke der Schutzschicht betrug etwa 200 nm . Zur Herstellung der CCM wurde derselbe Kohlenwasserstoffmembrantyp wie Beispiel 1 mit einer Dicke von $7 \text{ }\mu\text{m}$ verwendet.

Brennstoffzellentest

30 Elektrochemische Tests wurden anhand einer 38 cm^2 großen PEM Einzelzelle, ausgestattet mit graphitisierten serpentinartigen Flussplatten, durchgeführt. Die Einzelzelle wurde durch ein Thermoelement thermisch kontrolliert, wobei wärmebeständige Heizplatten zum Heizen und ein Ventilator zum Luftkühlen verwendet wurden. Die Gase wurden unter Verwendung

eines Anfeuchter-Sprudlers (Bubbler) befeuchtet. Die Einzelzelle wurde im Gegenstromprinzip betrieben.

Alle hergestellten CCM wurden mit kohlenstoffbasierten Gasdiffusionsschichten auf beiden Seiten der Membranelektrodeneinheiten (CCMs) versehen. Alle CCM Proben wurden mit nicht
5 komprimierbaren glasfaserverstärkten PTFE Dichtungen versehen, was zu einer 10 Vol.-%-igen Kompression der GDL führte. Vor der Durchführung der Brennstoffverarmungstests t der MEA Proben, wurde die Einzelzelle unter Wasserstoff/Luft für 8 Stunden bei 1 A/cm² und einem Druck von 1,5 bar_{abs}, konditioniert. Die Temperatur der Einzelzelle T_{Zelle} beträgt 80 °C und die Befeuchtertemperaturen betrugen 80 °C (Anode) und 80 °C (Kathode).

10 Brennstoffverarmungstest (Zellumkehr)

Die Zellen wurden einem erweiterten Spannungsumkehrtest unterzogen, der daraus bestand, dass ein Strom von 0,2 A/cm² gezogen wurde, während die Brennstoffzelle mit Luft auf der Kathodenseite und Stickstoff auf der Anodenseite (dies simuliert den Brennstoffverarmungsfall) betrieben wurde. Das Ende des Tests war dann erreicht, wenn die durchschnittliche
15 Zellspannung unter -1,5 V sank. Die Zeit, die benötigt wurde, um -1,5 V zu erhalten, wurde als erweiterte Umkehrtoleranzzeit beziffert.

Der Kohlenstoffdioxidgehalt (CO₂) wurde am Auslass der Anode mit Hilfe eines Binos 100 2M Sensors der Firma Fisher-Rosemont GmbH & Co (Deutschland) erfasst, wobei das Messprinzip auf der Verwendung eines nicht-dispersiven Infrarot (NDIR) Photometers beruht.

20 Adhäsionstest

Zur Bestimmung der Adhäsion wurden vollflächige CCMs, d.h. Anode und Kathode wiesen dieselbe Größe wie die Membran auf, mit einer Größe von 50 x 50 mm hergestellt und für 4 Stunden in kochendes Wasser eingelegt. Im Fall einer guten Adhäsion blieb der Verbund zwischen beiden Elektroden und der Membran erhalten, im Fall einer schlechten Adhäsion
25 lösten sich eine oder beide Elektroden von der Membran ab.

Das Beispiel 1, das die erfindungsgemäße Schutzschicht zwischen der Anode und der Membran in einer Brennstoffzellenkonfiguration aufweist, zeigte eine deutlich verbesserte Zellumkehrtoleranz im Vergleich zu einer CCM mit einer Kohlenwasserstoffmembran ohne eine solche Schutzschicht (Vergleichsbeispiel 1). Darüber hinaus zeigte Beispiel 1 eine
30 Zellumkehrtoleranz auf dem gleichen Niveau wie eine entsprechende CCM mit einer PFSA-Membran ohne eine erfindungsgemäße Schutzschicht. Vergleichsbeispiel 3 wies eine Schutzschicht zwischen Anode und Membran auf, die keine keramische Komponente enthielt. Aufgrund der schlechten Adhäsion zwischen der Kohlenwasserstoffmembran und der PFSA-Schutzschicht war eine Bestimmung der Zellumkehrtoleranz nicht möglich.

Tabelle 1

Beispiel	Membran	Schutzschicht / Anteil keramisches Material	Zellumkehr- toleranz / h	Adhäsion
Beispiel 1	Kohlenwasser- stoff	Ja / 52 Volumen%	17,7	Gut
Beispiel 2	Kohlenwasser- stoff	Ja / 31 Volumen%	Nicht getestet	Gut
Vergleichs- beispiel 1	Kohlenwasser- stoff	Nein	5,8	Gut
Vergleichs- beispiel 2	PFSA	Nein	17,7	Gut
Vergleichs- beispiel 3	Kohlenwasser- stoff	Ja (reine PFSA-Schicht)	Nicht bestimmbar wegen Elektrodenabl ösung	Schlecht

Bezugszeichenliste

	1	Membranelektrodenanordnung
	2	Anode
	3	Kathode
5	4	Kohlenwasserstoffmembran
	5	Schutzschicht
	6	keramisches Material
	7	fluoriertes Ionomer
	S	Schichtdicke der Schutzschicht
10		

Ansprüche

1. Membranelektrodenanordnung (1) umfassend eine Anode (2), eine Kathode (3) und eine zwischen der Anode (2) und der Kathode (3) liegende Kohlenwasserstoffmembran (4), ferner umfassend eine Schutzschicht (5), die
5 zwischen der Anode (2) und der Kohlenwasserstoffmembran (4) und/oder zwischen der Kathode (3) und der Kohlenwasserstoffmembran (4) angeordnet ist, wobei die Schutzschicht (5) mindestens ein keramisches Material (6) und ein fluorhaltiges Ionomer (7) umfasst, wobei das keramische Material (6) in dem fluorhaltigen Ionomer (7) verteilt ist.
10
2. Membranelektrodenanordnung (1) nach Anspruch 1, wobei die Kohlenwasserstoffmembran (4) sulfonierte Polyetherketone, sulfonierte Polyetheretherketone, sulfonierte Polyketonketone, sulfonierte Polyphenylene, sulfonierte phenylierte Polyphenylene und Mischungen daraus umfasst und/oder
15 wobei ein Gesamtvolumen des keramischen Materials (6) in der Schutzschicht (5) bezogen auf das Gesamtvolumen der Schutzschicht (5) mindestens 17 Volumen% und insbesondere mindestens 25 Volumen% und insbesondere mindestens 30 Volumen% beträgt und/oder
wobei ein Gesamtvolumen des keramischen Materials (6) in der Schutzschicht (5)
20 bezogen auf das Gesamtvolumen der Schutzschicht (6) weniger als 76 Volumen%, insbesondere weniger als 65 Volumen% und insbesondere weniger als 54 Volumen% beträgt und/oder
wobei eine spezifische Oberfläche des keramischen Materials (6), gemessen nach BET, 5 bis 800 m²/g und insbesondere 20 bis 500 m²/g beträgt und/oder
25 wobei das keramische Material (6) einen Gewichtsverlust von weniger als 2 Masse% aufweist, wenn das keramische Material für 12 Stunden bei einer Temperatur von 80 °C einem 3,3 Vol%-igen Wasserstoffstrom in Argon ausgesetzt wird und/oder
wobei das keramische Material (6) ausgewählt ist aus mindestens einem aus Oxiden, Nitriden, Carbiden, Siliciden, Boriden und Mischungen daraus, von mindestens einem,
30 ausgewählt aus Silizium, Tantal, Niob, Zink, Titan, Zirkonium, Cer, Wolfram, Antimon oder Mischungen davon und insbesondere ausgewählt ist aus Nb₂O₅, Ta₂O₅, SiO₂, WO₃, ZrO₂ und Mischungen daraus und/oder
wobei das Äquivalentgewicht des protonenleitfähigen Polymers (7) der Schutzschicht weniger als 1050 g/mol und insbesondere weniger als 950 g/mol und insbesondere
35 weniger als 850 g/mol beträgt und/oder
wobei eine Schichtdicke (S) der Schutzschicht (5), gemessen mittels Rasterelektronenmikroskopie, kleiner als 10 µm, insbesondere kleiner als 5 µm und

insbesondere kleiner als 3 μm ist und/oder
wobei eine Schichtdicke (S) der Schutzschicht (5) größer oder gleich 0,1 μm ,
insbesondere größer oder gleich 0,15 μm und insbesondere größer oder gleich 0,2
 μm ist.

5

3. Membranelektrodenanordnung (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei
die Kathode (3) mindestens einen platinhaltigen Katalysator umfasst, wobei eine
Beladung der Kathode (3) mit Katalysator, ausgedrückt in Platingewicht pro
Flächeneinheit der Kathode (3) insbesondere von 0,02 bis 1 mgPt/cm^2 , insbesondere
von 0,05 bis 0,6 mgPt/cm^2 und insbesondere von 0,1 bis 0,4 mgPt/cm^2 beträgt, wobei
der Katalysator insbesondere geträgert ist und wobei der Träger des Katalysators
insbesondere Kohlenstoff umfasst.

10

4. Membranelektrodenanordnung (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei
die Anode (2) mindestens einen Sauerstoffevolutionskatalysator umfasst, wobei der
Sauerstoffevolutionskatalysator insbesondere Iridiumoxid oder ein Iridium-Ruthenium-
Mischoxid umfasst, und/oder wobei der Sauerstoffevolutionskatalysator geträgert ist,
insbesondere auf einem unedlen Metalloxid, insbesondere Titanoxid oder Nioboxid.

15

5. Membranelektrodenanordnung (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei
die Anode (2) ferner einen Wasserstoffoxidiationsreaktionskatalysator umfasst,
insbesondere einen platinhaltigen Wasserstoffoxidiationsreaktionskatalysator, wobei
die Beladung der Anode (2) mit platinhaltigem Wasserstoffoxidiationskatalysator
ausgedrückt in Platingewicht pro Flächeneinheit der Anode insbesondere von 0,01 bis
0,2 mgPt/cm^2 und insbesondere von 0,03 bis 0,1 mgPt/cm^2 beträgt, wobei der
Wasserstoffoxidiationsreaktionskatalysator insbesondere auf einem
kohlenstoffhaltigen Träger geträgert ist.

20

25

6. Membranelektrodenanordnung (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei
die Membranelektrodenanordnung (1) eine
Wasserelektrolysezellenmembranelektrodenanordnung ist.

30

7. Membranelektrodenanordnung (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die
Membranelektrodenanordnung (1) eine
Brennstoffzellenmembranelektrodenanordnung ist.

35

8. Membranelektrodenanordnung (1) nach Anspruch 6 mit Anspruch 4, wobei eine
Beladung der Anode (2) mit Katalysator, ausgedrückt in Iridiumgewicht pro

Flächeneinheit der Anode (2) von 0,05 bis 2 mgIr/cm², insbesondere von 0,1 bis 1,5 mgIr/cm² und insbesondere von 0,2 bis 1 mgIr/cm² beträgt.

- 5 9. Membranelektrodenanordnung (1) nach Anspruch 7 mit Anspruch 4, wobei eine Beladung der Anode (2) mit Katalysator, ausgedrückt in Iridiumgewicht pro Flächeneinheit der Anode (2) von 0,005 bis 0,05 mgIr/cm², insbesondere von 0,006 bis 0,03 mgIr/cm² beträgt.
- 10 10. Membranelektrodenanordnung (1) nach Anspruch 6 oder 8, wobei eine Schichtdicke der Kohlenwasserstoffmembran (4) 150 µm oder weniger beträgt oder wobei die Kohlenwasserstoffmembran (4) eine mechanische Verstärkung aufweist und eine Schichtdicke der Kohlenwasserstoffmembran (4) von 20 bis 120 µm, insbesondere von 30 bis 100 µm beträgt.
- 15 11. Membranelektrodenanordnung (1) nach Anspruch 7 oder 9, wobei eine Schichtdicke der Kohlenwasserstoffmembran (4) 20 µm oder weniger beträgt oder wobei die Kohlenwasserstoffmembran (4) eine mechanische Verstärkung aufweist und eine Schichtdicke der Kohlenwasserstoffmembran (4) von 5 bis 15 µm beträgt.
- 20 12. Wasserelektrolysezelle umfassend eine Membranelektrodenanordnung (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 6, 8 oder 10.
- 25 13. Brennstoffzelle umfassend eine Membranelektrodenanordnung (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 5, 7, 9 oder 11.
- 30 14. Verfahren zur Herstellung einer Membranelektrodenanordnung (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 11, umfassend die Schritte:
- Herstellen einer Schutzschichtdispersion umfassend mindestens ein keramisches Material (6) und mindestens ein fluorhaltiges Ionomer (7),
 - Aufbringen der Schutzschichtdispersion auf die Anode (2) oder die Kathode (3) oder die Kohlenwasserstoffmembran (4) und
 - Trocknen der Schutzschichtdispersion unter Erhalt der Schutzschicht (5) auf der Anode (2) oder der Kathode (3) oder der Kohlenwasserstoffmembran (4).
- 35 15. Verfahren zur Herstellung einer Membranelektrodenanordnung (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 11, umfassend die Schritte:

- Herstellen einer Schutzschichtdispersion umfassend mindestens ein keramisches Material (6) und mindestens ein fluorhaltiges Ionomer (7),
- Aufbringen der Schutzschichtdispersion auf ein Substrat,
- Trocknen der Schutzschichtdispersion unter Herstellung der Schutzschicht (5) und
- 5 - Übertragen der Schutzschicht (5) auf die Anode (2) oder die Kathode (3) oder die Kohlenwasserstoffmembran (4).

16. Verfahren zur Herstellung einer Membranelektrodenanordnung (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 11, umfassend die Schritte:

10

- Herstellen einer Schutzschichtdispersion umfassend mindestens ein keramisches Material (6) und mindestens ein fluorhaltiges Ionomer (7),
- Herstellen einer Anodendispersion oder Kathodendispersion,
- Aufbringen der Anodendispersion oder Kathodendispersion auf ein Substrat,
- 15 - Aufbringen der Schutzschichtdispersion auf die Anodendispersion oder die Kathodendispersion,

20

- Trocknen der Dispersionen unter Herstellung der Anodenschicht und der Schutzschicht (5) in Form einer Anodenschicht-Schutzschicht-Anordnung oder der Kathodenschicht und der Schutzschicht (5) in Form einer Kathodenschicht-Schutzschicht-Anordnung und
- Übertragen der getrockneten Anodenschicht-Schutzschicht-Anordnung oder Kathodenschicht-Schutzschicht-Anordnung auf die Kohlenwasserstoffmembran (4),
- das Verfahren optional ferner umfassend einen Schritt des Laminierens der Anodenschicht-Schutzschicht-Anordnung und der Kohlenwasserstoffmembran (4).

25

17. Verfahren zur Herstellung einer Membranelektrodenanordnung (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 5 mit Ansprüchen 7, 9 oder 11, umfassend die Schritte:

30

- Herstellen einer Schutzschichtdispersion umfassend mindestens ein keramisches Material (6) und mindestens ein fluorhaltiges Ionomer (7),
- Herstellen einer Anodendispersion oder Kathodendispersion,
- Aufbringen der Anodendispersion oder der Kathodendispersion auf eine Gasdiffusionsschicht,

35

- Aufbringen Schutzschichtdispersion auf die Anodendispersion oder die Kathodendispersion,
- Trocknen der Dispersionen unter Herstellung der Anodenschicht und der Schutzschicht (5) in Form einer Anodenschicht-Schutzschicht-

Gasdiffusionsschicht-Anordnung oder Kathodenschicht und der Schutzschicht (5) in Form einer Kathodenschicht-Schutzschicht-Gasdiffusionsschicht-Anordnung und

- 5 - Anordnen der getrockneten Anodenschicht-Schutzschicht-Gasdiffusionsschicht-Anordnung oder Kathodenschicht-Schutzschicht-Gasdiffusionsschicht-Anordnung auf die Kohlenwasserstoffmembran (4).

18. Verfahren zur Herstellung einer Membranelektrodenanordnung (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 5 mit Ansprüchen 7, 9 oder 11, umfassend die Schritte:

- 10 - Herstellen einer Schutzschichtdispersion umfassend mindestens ein keramisches Material (6) und mindestens ein fluorhaltiges Ionomer (7),
- Herstellen einer Anodendispersion oder Kathodendispersion,
- Aufbringen der Schutzschichtdispersion auf die Kohlenwasserstoffmembran (4),
- Aufbringen der Anodendispersion oder der Kathodendispersion auf die
- 15 Schutzschichtdispersion und
- Trocknen der Dispersionen unter Herstellung der Anodenschicht oder Kathodenschicht und der Schutzschicht (5).

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 18, ferner umfassend einen Schritt des
- 20 Temperns in einem Temperaturbereich von 150 bis 200 °C.

Fig. 1

