



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 18 857 B4** 2008.02.14

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **102 18 857.2**  
(22) Anmeldetag: **26.04.2002**  
(43) Offenlegungstag: **27.11.2003**  
(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: **14.02.2008**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **H01M 4/86** (2006.01)  
**H01M 4/92** (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:  
**Forschungszentrum Jülich GmbH, 52428 Jülich,  
DE**

(74) Vertreter:  
**COHAUSZ & FLORACK, 40211 Düsseldorf**

(72) Erfinder:  
**Dohle, Hendrik, Dr., 52224 Stolberg, DE; Glüsen,  
Andreas, Dr., 40589 Düsseldorf, DE; Mergel,  
Jürgen, 52428 Jülich, DE; Schmitz, Heinz, 52428  
Jülich, DE; Wippermann, Klaus, Dr., 52428 Jülich,  
DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:  
**DE 26 26 829 A1**  
**EP 00 51 433 A1**

(54) Bezeichnung: **Schichtsystem für eine Gasdiffusionselektrode, Verfahren zu dessen Herstellung und Verwendung des Schichtsystems**

(57) Hauptanspruch: Schichtsystem für eine Gasdiffusionselektrode, zumindest umfassend eine Diffusionsschicht, die ein halogeniertes Polymer enthält und durch Poren gebildete Porenkanäle aufweist, und als weitere Schicht eine Katalysatorschicht, dadurch gekennzeichnet, dass die Mehrzahl der Porenkanäle auf aktive Zentren der Katalysatorschicht gerichtet sind.

## Beschreibung

**[0001]** Verfahren zu dessen Herstellung und Verwendung des Schichtsystems.

**[0002]** Die Erfindung betrifft ein Schichtsystem für eine Gasdiffusionselektrode, zumindest umfassend eine Diffusionsschicht, die ein halogeniertes Polymer enthält und durch Poren gebildete Porenkanäle aufweist, und als weitere Schicht eine Katalysatorschicht. Ferner betrifft die Erfindung ein entsprechendes Verfahren zur Herstellung eines Schichtsystems sowie eine Verwendung eines solchen Schichtsystems.

**[0003]** Gasdiffusionselektroden sowie entsprechende Schichtsysteme für Gasdiffusionselektroden sind aus dem Stand der Technik bekannt und finden Einsatz in Brennstoffzellen verschiedenster Art. Bekannte Gasdiffusionselektroden, wie sie beispielsweise in der EP 0 051 433 A1 und der DE 26 26 829 A1 beschrieben sind, bestehen in der Regel aus mindestens einer nicht reaktiven Gasdiffusionsschicht und aus mindestens einer Katalysatorschicht, auch als Trägerschicht bezeichnet. Bekannte Diffusionsschichten für Gasdiffusionselektroden enthalten neben Bindern und anderen Zusatzstoffen insbesondere Polytetrafluorethylen und Kohlenstoffpartikel. Bekannte Katalysatorschichten in Gasdiffusionselektroden enthalten katalytisch aktive Substanzen wie Pt-Mohr und/oder Kohlenstoffpartikel, die in ein inertes Gefüge von beispielsweise Polytetrafluorethylen eingebettet sind. Die Gasdiffusionsschicht weist durch Poren gebildete Porenkanäle auf, durch die in der Brennstoffzelle vorgesehenen Reaktanden zur Katalysatorschicht diffundieren können. Die in bekannten Gasdiffusionsschichten enthaltenen Porenkanäle weisen eine inhomogene Mikrostruktur auf, d.h. es liegt eine statistisch verteilte Ausrichtung der Porenkanäle in alle Richtungen vor.

**[0004]** Bekannte Gasdiffusionselektroden werden beispielsweise dadurch hergestellt, dass man Kohlenstoffpartikel und Polytetrafluorethylen (PTFE)-Dispersionen mischt und dem Gemisch Porenbildner zugeibt. Die miteinander vermischten Bestandteile der späteren Diffusionsschicht werden dann auf eine Katalysatorschicht, meist ein Carbonvlies oder -gewebe aufgetragen und ausgehärtet. Durch die Zugabe des Porenbildners entstehen in der Diffusionsschicht Porenkanäle die einen späteren Stofftransport zu bzw. von der Katalysatorschicht ermöglichen.

**[0005]** Für den Einsatz in einer Brennstoffzelle benötigen Gasdiffusionselektroden eine große aktive Oberfläche, um Überspannungen und damit Spannungsverluste zu minimieren. Eine solche große Fläche entspricht prinzipiell einer ausgedehnten Dreiphasenzone im Elektrodeninneren. Hierfür ist eine hohe spezifische Oberfläche des eingesetzten Katalysatormaterials erforderlich. Weiterhin muss die gesamte Oberfläche des Katalysatormaterials elektrisch kontaktiert und mit Elektrolyt und Gas in Kontakt sein. Die Elektrode muss im Innern poröse Strukturen aufweisen, um eine ausreichende Gaszufuhr und Wasserabfuhr zu gewährleisten. In dieser porösen Struktur muss der Stofftransport zu bzw. von den Dreiphasenzonen möglichst ungehemmt ablaufen können. Bestandteile der Dreiphasenzone sind hierbei der Katalysator, der gleichzeitig Stromableiter sein kann, der Elektrolyt und die entsprechend der Art der Brennstoffzelle eingesetzten Medien.

**[0006]** Wie eingangs erwähnt, weisen die aus dem Stand der Technik bekannten Gasdiffusionselektroden bedingt durch ihr Herstellungsverfahren eine inhomogene Mikrostruktur auf. Dies hat zur Folge, dass die Porenkanäle teilweise an Stellen vorhanden sind, an denen überhaupt kein Katalysator vorhanden ist. Weiterhin kann es vorkommen, dass Katalysatorpartikel überhaupt keinen Kontakt zu Porenkanälen haben. Manche Katalysatorpartikel können aufgrund der inhomogenen Porenstruktur nur über hydrophile oder nur über hydrophobe Poren erreicht werden, so dass der Stofftransport nur über die flüssige Phase oder nur über die Gasphase stattfinden kann. Dies alles führt dazu, dass Teile der Elektrode nur in geringem Maße an der elektrochemischen Reaktion teilnehmen, da der Stofftransport nicht in ausreichendem Maße gewährleistet ist. Dadurch ist die im Mittel erreichbare flächenbezogene Stromdichte geringer und es wird eine größere Membran-Elektroden-Einheit benötigt, was zu zusätzlichen Kosten für Membran und Katalysator führt.

**[0007]** Nachteilig an den aus dem Stand der Technik bekannten Gasdiffusionsschichten ist daher ihre durch die inhomogene Mikrostruktur bedingte geringe Effizienz.

**[0008]** Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Schichtsystem für Gasdiffusionselektroden bereitzustellen, die einen verbesserten Stofftransport zu und von der Katalysatorschicht ermöglichen.

**[0009]** Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Schichtsystem der eingangs genannten Art gelöst, wobei die Mehrzahl der Porenkanäle auf aktive Zentren der Katalysatorschicht gerichtet sind.

**[0010]** Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung eines solchen Schichtsystems in einer Gasdiffusionselektrode.

**[0011]** Weiterhin ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung eines solchen Schichtsystems in einer Brennstoffzelle.

**[0012]** Gegenstand der Erfindung ist auch ein Ver-

fahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Schichtsystems, wobei eine Masse enthaltend ein halogeniertes Polymer und einen katalytisch zur Reaktion bringbaren Porenbildner auf einen katalytischen Träger aufgebracht wird, der Porenbildner unter Gaserzeugung an den aktiven Zentren des katalytischen Trägers zur Reaktion gebracht wird, wobei das erzeugte Gas im Wesentlichen orthogonal zur Oberfläche des Trägers durch die Masse entweicht, und die Masse anschließend ausgehärtet wird, und wobei als Porenbildner Wasserstoffperoxid und/oder Hydrazin eingesetzt wird.

**[0013]** Vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Schichtsystems, der erfindungsgemäßen Verwendung sowie des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Gegenstand der Unteransprüche.

**[0014]** Der Erfindung liegt der Gedanke zugrunde, dass eine Diffusionsschicht, die eine besondere Mikrostruktur aufweist, beim Einsatz in Gasdiffusionselektroden einen erheblich verbesserten Stofftransport zu und von der Katalysatorschicht ermöglicht. Die Mikrostruktur der Diffusionsschicht zeichnet sich dadurch aus, dass die Mehrzahl der in der Diffusionsschicht enthaltenen und durch Poren gebildeten Porenkanäle derart gerichtet sind, dass sie in Verbindung mit einer Katalysatorschicht unmittelbar auf die aktiven Zentren der Katalysatorschicht weisen. Hierdurch wird ein verbesserter Stofftransport durch die Diffusionsschicht unmittelbar an die aktiven Zentren der Katalysatorschicht erzielt. Als besonders vorteilhaft hat sich erwiesen, wenn die Porenkanäle in der Diffusionsschicht im Wesentlichen parallel zueinander angeordnet sind. Derartige gerichtete Mikrostrukturen waren bislang nicht bekannt. Die bisher bekannten Diffusionsschichten in Gasdiffusionselektroden enthalten vielmehr statistisch in alle Richtungen verlaufende Porenkanäle. Die besondere Mikrostruktur der Diffusionsschicht kann durch verschiedene, nachstehend beschriebene Herstellungsverfahren erzielt werden. Überraschend wurde ferner festgestellt, dass durch einen bestimmten Anteil von halogenierten Polymeren in der Diffusionsschicht die Mikrostruktur entscheidend beeinflusst werden kann.

**[0015]** Überraschend wurde festgestellt, dass durch die veränderte Mikrostruktur der besagten Schicht die Leistung einer Diffusionsschicht und einer Katalysatorschicht erheblich verbessert werden kann. Die optimale Gestaltung der durch Poren gebildeten Porenkanäle ermöglicht insbesondere einen verbesserten Transport von Stoffen in flüssiger als auch in gasförmiger Phase durch die Diffusionsschicht. Dies führt zu einer starken Leistungszunahme der Gasdiffusionselektrode.

**[0016]** Wie eingangs erwähnt kann durch eine Einstellung des Gehalts an halogeniertem Polymer wie PTFE in den Diffusionsschichten eine feinteiligere

Struktur der porösen Diffusionsschicht und eine daraus folgende starke Leistungszunahme der Gasdiffusionselektrode erzielt werden. Als besonders vorteilhaft hat sich erwiesen, wenn der Gehalt an halogenierten Polymeren 13 bis 16 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Diffusionsschicht, beträgt. Die Einstellung des Gehalts an halogeniertem Polymer hat den Vorteil, dass der hydrophobe Porenanteil und der Porenradius am Maximum der Porenradienverteilung stark zunehmen, während das Gesamtporenvolumen nur in geringem Maße abnimmt.

**[0017]** Die Diffusionsschicht weist durch Poren gebildete Porenkanäle auf. Unter Poren im Sinne der Erfindung sind Hohlräume beliebiger Größe und Form zu verstehen, die beispielsweise mit Wasser oder Methanol gefüllt werden. Diese umfassen sowohl hydrophobe, als auch hydrophile Poren. Hydrophile Poren sind Poren, deren Porenwände überwiegend aus polarem Material bestehen (z. B. Nafion) und die somit als Diffusionsbarriere für Gase und Flüssigkeiten wirken können. Hydrophobe Poren sind Poren, deren Porenwände überwiegend aus unpolarem Material bestehen (z. B. Teflon) und die daher nicht mit Flüssigkeit gefüllt werden und einen schnellen Antransport von Gasen oder Flüssigkeiten gewährleisten. Die Poren weisen vorzugsweise einen mittleren Durchmesser von 1 nm bis 1 µm, insbesondere von 10 nm bis 500 nm auf. Kleine Poren können einen Durchmesser von weniger als 100 nm aufweisen.

**[0018]** Wesentliches Merkmal der Erfindung ist, dass die Mehrzahl der in der Diffusionsschicht enthaltenen Porenkanäle gerichtet sind. Unter gerichteten Porenkanälen im Sinne der Erfindung sind solche Kanäle zu verstehen, die im Wesentlichen in dieselbe Richtung, insbesondere parallel zueinander verlaufen. Vorteilhaft ist insbesondere, wenn die Porenkanäle orthogonal zur Flachseite der Schicht verlaufen, damit ein Stofftransport durch die Kanäle direkt zu der über der Flachseite der Diffusionsschicht angeordneten Katalysatorschicht ermöglicht wird.

**[0019]** Die Diffusionsschicht enthält ein halogeniertes Polymer. Erfindungsgemäß einsetzbare halogenierte Polymere können beliebige Polymere, insbesondere chemisch inerte Polymere sein. Besonders geeignet sind fluorierte Polymere, wie Polytetrafluorethylen (PTFE).

**[0020]** Die halogenierten Polymere können in beliebiger Menge in der Diffusionsschicht enthalten sein. Es hat sich jedoch als besonders vorteilhaft herausgestellt, wenn das halogenierte Polymer PTFE in einer Menge von weniger als etwa 16 Gew.%, insbesondere 13 bis 16 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Diffusionsschicht, enthalten ist. Hierdurch bildet sich eine besondere vorteilhafte verfeinerte Mikrostruktur aus.

**[0021]** Es wurde nämlich gefunden, dass wenn man den kritischen Gehalt an halogeniertem Polymer von 16 Gew.% in der Diffusionsschicht unterschreitet, eine zusätzliche Verbesserung des Stofftransports eintritt. Die sprunghafte Leistungserhöhung findet in einem Bereich des Gehalts an halogeniertem Polymer von weniger als 3 Gew.% statt. Sie wird von einer ebenso unerwarteten Verfeinerung der Porenstruktur begleitet. Eine mögliche Begründung hierfür ist, dass die Strukturänderung auf eine Verkleinerung der Teilchen des halogenierten Polymers zurückzuführen ist, die oberhalb des kritischen Gehalts an halogeniertem Polymer zur Agglomeration neigen.

**[0022]** Ohne sich hierauf festzulegen, kann dies wie folgt erklärt werden:

Die Leistung einer Elektrode, beispielsweise einer DMFC-Anode, wird im Wesentlichen durch die Hydrophobizität der Diffusionsschicht bestimmt. Da die hydrophilen Poren der Anodendiffusionsschicht mit Wasser oder Methanol gefüllt sein können, können diese als Diffusionsbarriere für gasförmiges Methanol und Kohlendioxid wirken. Die Diffusionsschicht sollte daher vorteilhafterweise einen genügenden Volumenanteil hydrophober, nicht mit Flüssigkeit gefüllter Poren enthalten, damit ein schneller Abtransport von gasförmigen Methanol oder ein schneller Abtransport des Reaktionsproduktes Kohlendioxid gewährleistet ist. Ein schneller Stofftransport wiederum kann zu einer verbesserten Elektrodenleistung führen. Die DMFC-Anode besteht etwa zu einem Drittel des Porenvolumens der Diffusionsschicht aus kleinen Poren in der Kohlenstoffphase, die einen Durchmesser von weniger als 100 nm aufweisen. Um auch diese Poren hydrophobieren zu können, sollte ein Teil der halogeniertes Polymerpartikel eine Partikelgröße aufweisen, die vergleichbar oder kleiner als die angegebene Porengröße ist. Diese Hydrophobierung ist nur unterhalb des kritischen Gehaltes an halogeniertem Polymer gewährleistet. Dadurch, dass die halogenierten Polymere fein verteilt werden, können möglicherweise auch feine Poren im Bereich von 10 bis 100 nm Radius hydrophobiert werden. Das Unterschreiten des kritischen Gehalts an halogeniertem Polymer könnte zu einem sprunghaften Abfall der hydrophilen Porenanteile oder des Wasseranteils in der Diffusionsschicht führen. Beim Überschreiten des kritischen Gehalts an halogeniertem Polymer könnte eine ausreichende Hydrophobierung der Anodendifusionsschicht erst wieder bei Anteilen von halogeniertem Polymer von mindestens 30 bis 40 Gew.% erreicht werden.

**[0023]** Die Erfindung ist jedoch nicht auf den Gehalt an halogeniertem Polymer in der Diffusionsschicht begrenzt, da bei gleicher Struktur höhere Gehalte an halogeniertem Polymer zu besserer Leistung führen können. Durch geeignete Lösungsmittelwahl und auch durch den Zusatz von Stabilisatoren können auch Schichten mit etwa 50 Gew.% oder mehr an ha-

logenierte Polymer in den Diffusionsschichten herstellbar sein.

**[0024]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist die Diffusionsschicht eine Porosität von wenigstens 50 %, insbesondere wenigstens 70 % auf. Unter Porosität der Diffusionsschicht im Sinne der Erfindung ist die Gesamtporosität der Diffusionsschicht zu verstehen. Besonders bevorzugt beträgt die Gesamtporosität der Diffusionsschicht wenigstens 50 %, insbesondere wenigstens 70 % und am meisten bevorzugt wenigstens 80 % des Schichtvolumens.

**[0025]** Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist die Diffusionsschicht einen Anteil von durch hydrophobe Poren gebildeten Porenkanälen von mindestens 50 Vol.% insbesondere mindestens 80 Vol.% des Gesamtporenvolumens auf. Besonders bevorzugt beträgt der Anteil der durch hydrophobe Poren gebildeten Porenkanäle am Gesamtvolumen mindestens 50 Vol.%, insbesondere wenigstens 75 Vol.% und am meisten bevorzugt 80 Vol.% des Schichtvolumens betragen.

**[0026]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Diffusionsschicht Kohlepartikel. Besonders geeignet ist hierbei Aktivkohle, insbesondere Vulcan® XC 72 Aktivkohle. Die Kohlepartikel können in der Diffusionsschicht in einer Menge von 0,2 bis 10 mg/cm<sup>2</sup>, insbesondere von 1 bis 5 mg/cm<sup>2</sup> enthalten sein.

**[0027]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist im erfindungsgemäßen Schichtsystem die Katalysatorschicht im Wesentlichen parallel zur Diffusionsschicht angeordnet. Vorteilhaft ist insbesondere, wenn die Porenkanäle orthogonal zur Ebene der Katalysatorschicht angeordnet sind, damit ein Stofftransport durch die Kanäle direkt von der Katalysatorschicht durch die Diffusionsschicht ermöglicht wird. Besonders vorteilhaft ist ferner, wenn die Mehrzahl der Porenkanäle auf die aktiven Zentren in der Katalysatorschicht gerichtet sind.

**[0028]** Unter den aktiven Zentren der Katalysatorschicht im Sinn der Erfindung sind diejenigen Stellen in oder auf der Katalysatorschicht zu verstehen, an denen Stoffe chemisch-katalytisch umgesetzt werden können.

**[0029]** Unter Katalysatorschicht im Sinne der Erfindung sind beliebige Schichten, die in einem Trägermaterial verteilte Katalysatoren und/oder katalytisch aktive Flächen enthalten, zu verstehen. Besonders geeignete katalytisch aktive Flächen sind mit Platin beschichtete Edelstahlbleche.

**[0030]** Erfindungsgemäß einsetzbare Katalysatoren sind beispielsweise Katalysatoren, die aus Edelmet-

tallen wie Platin oder Silber, Raney-Nickel, Wolframcarbid, Molybdänsulfiden, Wolframsulfiden, Aktivkohle, Phthalocyaninkomplexen und/oder Chelatkomplexen bestehen. Besonders geeignet ist Pt-Mohr als Katalysator.

**[0031]** Bei den in der Katalysatorschicht eingesetzten halogenierten Polymeren kann es sich um dieselben Polymere handeln, die zuvor für die Diffusionsschicht beschrieben wurden. Besonders bevorzugt ist PTFE.

**[0032]** Die Diffusionsschicht kann in beliebiger Dicke vorliegen. Es hat sich als besonders vorteilhaft herausgestellt, wenn die erfindungsgemäße Diffusionsschicht eine Dicke von 20 bis 300 µm aufweist.

**[0033]** Auch die Katalysatorschicht kann in beliebiger Dicke vorliegen. Besonders vorteilhaft ist es wenn die Dicke der Katalysatorschicht 1 bis 50 µm beträgt.

**[0034]** Die erfindungsgemäßen Schichtsysteme können neben der Diffusionsschicht und der Katalysatorschicht weitere Schichten enthalten. Beispielsweise kann auf die Diffusionsschicht eine Stromableiterschicht aufgetragen werden. Vorzugsweise wird hierzu ein Gewebe aus Kohlefasern verwendet.

**[0035]** Die erfindungsgemäßen Schichtsysteme können auf verschiedene Weisen hergestellt werden. Zur Herstellung kann beispielsweise eine Masse enthaltend ein halogeniertes Polymer, Kohlepartikel und Porenbildner auf einen katalytischen Träger aufgebracht werden. Der Porenbildner wandert zu den aktiven Zentren des katalytischen Trägers und wird dort zur Reaktion gebracht. Das erzeugte Gas strömt dann im Wesentlichen orthogonal zur Oberfläche des katalytischen Trägers durch die Masse und bildet hierdurch gerichtete Porenkanäle. Die Masse kann anschließend ausgehärtet werden.

**[0036]** Katalytische Träger im Sinne der Erfindung sind beispielsweise katalytisch aktive Flächen oder Katalysatorschichten. Als Katalysatorschichten werden bevorzugt Pt-Mohr enthaltende Schichten eingesetzt. Als katalytisch aktive Flächen werden bevorzugt mit Platin beschichtete Edelstahlbleche verwendet.

**[0037]** Die bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Schichtsystems eingesetzten Porenbildner sind beispielsweise Wasserstoffperoxid, Ammoniak und/oder Hydrazin. Die Porenbildner reagieren an den aktiven Zentren der Katalysatorschicht unter Freisetzung von Gasen, welche durch Entweichen aus dem Schichtsystem gerichtete Porenkanäle bilden.

**[0038]** Die erfindungsgemäß verwendeten Poren-

bildner können grundsätzlich in beliebiger Menge eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden die Porenbildner in einer Anfangskonzentration von 0,1 bis 0,5 M in der Masse eingesetzt. Insbesondere bei niedrigen Konzentrationen im Bereich von etwa 0,1 M ist es vorteilhaft, der Masse zusätzlich Lösungsmittel wie Isopropanol zuzugeben.

**[0039]** Vorzugsweise werden die Lösungsmittel in einer Menge von etwa 5 Gew.% in die Masse eingebracht. Hierdurch wird eine verbesserte Streichfähigkeit der Masse erreicht.

**[0040]** Die Masse kann mit Hilfe dem Fachmann bekannter Techniken auf den katalytischen Träger aufgebracht werden. Vorzugsweise liegt die Masse in Form einer Paste vor. Sie wird vorzugsweise durch Rakeln auf den Träger aufgebracht.

**[0041]** Gemäß einer besonderen Ausführungsform kann vor dem Aushärten der Masse eine Stromableiterschicht aufgebracht werden. Vorzugsweise besteht die Stromableiterschicht aus einem Gewebe aus Kohlefasern.

**[0042]** Eine Diffusionsschicht ohne zugehörige Katalysatorschicht kann nach dem zuvor beschriebenen Verfahren hergestellt werden, indem als katalytischer Träger beispielsweise ein mit Platin beschichtetes Edelstahlblech eingesetzt wird, welches nach erfolgreicher Porenbildung durch Gaserzeugung und anschließender Aushärtung des Schichtverbundes, beispielsweise durch Sintern, von der darauf ausgebildeten Diffusionsschicht abgelöst und entfernt wird.

**[0043]** Die Erfindung umfaßt ferner die Verwendung eines erfindungsgemäßen Schichtsystems, wie es zuvor detailliert beschrieben wurde, in einer Gasdiffusionselektrode. Diese kann beispielsweise in einer Brennstoffzelle eingesetzt werden. Brennstoffzellen sind an sich aus dem Stand der Technik bekannt. Sie werden in der Regel nach der Art des verwendeten Elektrolyten klassifiziert. Eine Brennstoffzelle, in der die erfindungsgemäße Gasdiffusionselektrode eingesetzt werden kann, ist beispielsweise eine Polymer Elektrolyt Membran-Brennstoffzelle (PEM), eine Festoxid-Brennstoffzelle (SOFC), eine alkalische Brennstoffzelle (AFC) oder eine Direkt-Methanol Brennstoffzelle (DMFC). Die erfindungsgemäße Gasdiffusionselektrode ist insbesondere zum Einsatz in einer DMFC-Brennstoffzelle geeignet.

**[0044]** Eine Brennstoffzelle ist eine besondere Art eines galvanischen Elements, die elektrochemische Energie erzeugt, indem sie chemische Energie durch die Vereinigung eines Brennstoffs mit einem Oxidationsmittel direkt in elektrischen Strom umwandelt. Das Grundprinzip wird durch die räumliche Trennung der Reaktionspartner durch einen Elektrolyten, der einen Ionenaustausch ermöglicht, verwirklicht. Der

Elektrolyt befindet sich zwischen zwei Elektroden (der Anode und der Kathode), die über einen äußeren Stromkreis miteinander verbunden sind. Die erfindungsgemäße Gasdiffusionselektrode kann beispielsweise als Anode eingesetzt wird.

**[0045]** Vorzugsweise enthält die Brennstoffzelle, in der die erfindungsgemäße Gasdiffusionselektrode verwendet wird, flüssige Kohlenwasserstoffbrennstoffe wie Methanol. Beispielsweise wird in der DMFC-Brennstoffzelle flüssiges Methanol und Methandampf als Anodengas verwendet. Die DMFC wandelt das flüssige Methanol an dem Elektrolyten direkt in Protonen, freie Elektronen und Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) um.

**[0046]** Nachstehend wird die Erfindung anhand von zwei Ausführungsbeispielen weiter erläutert.

#### Beispiel 1

**[0047]** Eine Gasdiffusionselektrode wurde wie folgt hergestellt:

Auf eine gasundurchlässige PTFE-Trägerfolie wurde eine Suspension aus 100 mg Pt-Mohr mit einer spezifischen Oberfläche von 20 m<sup>2</sup>/g in 0,2 ml Nafion-Lösung, 1 ml Isopropanol und 3 ml Wasser zur Ausbildung einer Katalysatorschicht aufgesprüht und bei 80°C im Trockenschrank getrocknet. Der Massenanteil des Nafions im trockenen Zustand, bezogen auf das Gewicht der Katalysatorschicht, lag anodenseitig bei 7 und kathodenseitig bei 10 %.

**[0048]** Die so hergestellte Katalysatorschicht wurde anschließend mit einer protonenleitenden Membran aus Nafion<sup>®</sup> 5 Min. lang bei einer Temperatur von 130°C und einem Druck von 0,5 kN/cm<sup>2</sup> verpresst.

**[0049]** Auf die Katalysatorschicht wurde anschließend eine viskose Masse aus 1000 mg Aktivkohle, 300 mg dispergiertem PTFE, 10 ml Wasser und 5 ml 0,5 M Wasserstoffperoxid aufgerakelt. Beim Aufrakeln entwickelten sich an den katalytisch aktiven Stellen der Katalysatorschicht Gase, wodurch Poren in der Masse gebildet wurden. Auf diese Weise wurde auf der Katalysatorschicht eine Diffusionsschicht ausgebildet.

**[0050]** Auf die aufgerakelte, noch feuchte Diffusionsschicht wurde anschließend ein Gewebe aus Kohlefasern als Stromableiter gelegt. Der so entstandene Schichtverbund wurde getrocknet.

**[0051]** Die so hergestellte GDE wurde als Anode in einer Brennstoffzelle vom Typ DMFC eingesetzt. Die Elektrode wies hervorragende Stromdichten und Stofftransporteigenschaften auf.

#### Beispiel 2

**[0052]** Eine Diffusionsschicht zum Einsatz in einer GDE-Elektrode wurde wie folgt hergestellt:

Eine viskose Masse aus 1000 mg Aktivkohle, 300 mg dispergiertem PTFE, 10 ml Wasser und 5 ml 0,5 M Wasserstoffperoxid wurden auf ein mit Platin beschichtetes Edelstahlblech aufgerakelt. Beim Aufrakeln der Masse entwickelten sich an den katalytisch aktiven Stellen des Edelstahlbleches Gase, wodurch Poren in der Masse ausgebildet wurden. Auf die aufgerakelte, noch feuchte Masse wurde anschließend ein Gewebe aus Kohlefasern als Stromableiter gelegt und die Masse 10 Min. lang angetrocknet. Anschließend wurde der Verbund 5 Min. lang bei 390°C an der Luft gesintert, wodurch die Masse zu einer Diffusionsschicht ausgehärtet wurde. Danach wurde das Edelstahlblech von der Diffusionsschicht entfernt.

**[0053]** Die so hergestellte Diffusionsschicht wies beim Einsatz in einer GDE-Elektrode hervorragende Massentransporteigenschaften und eine hohe elektrische Leitfähigkeit bei geringem Materialeinsatz auf.

#### Patentansprüche

1. Schichtsystem für eine Gasdiffusionselektrode, zumindest umfassend eine Diffusionsschicht, die ein halogeniertes Polymer enthält und durch Poren gebildete Porenkanäle aufweist, und als weitere Schicht eine Katalysatorschicht, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Mehrzahl der Porenkanäle auf aktive Zentren der Katalysatorschicht gerichtet sind.

2. Schichtsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Diffusionsschicht Kohlepartikel enthält.

3. Schichtsystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Mehrzahl der Porenkanäle in der Diffusionsschicht im Wesentlichen parallel zueinander angeordnet sind.

4. Schichtsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Mehrzahl der Porenkanäle im Wesentlichen orthogonal zur Flachseite der Schicht angeordnet sind.

5. Schichtsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das halogenierte Polymer in einer Menge von 13 bis 16 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Diffusionsschicht, enthalten ist.

6. Schichtsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das halogenierte Polymer ein fluoriertes Polymer, insbesondere Polytetrafluorethylen, ist.

7. Schichtsystem nach einem der Ansprüche 1

bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Porosität der Diffusionsschicht wenigstens 50 %, insbesondere wenigstens 75 %, des Schichtvolumens beträgt.

8. Schichtsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Diffusionsschicht einen Anteil von durch hydrophobe Poren gebildete Porenkanäle von mindestens 50 %, insbesondere mindestens 80 %, des Gesamtporenvolumens aufweist.

9. Schichtsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatorschicht parallel zur Diffusionsschicht angeordnet ist.

10. Schichtsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Mehrzahl der Porenkanäle in der Diffusionsschicht orthogonal zur Ebene der Katalysatorschicht angeordnet sind.

11. Schichtsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatorschicht Pt-Mohr als Katalysator enthält.

12. Schichtsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatorschicht ein halogeniertes Polymer enthält.

13. Schichtsystem nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das halogenierte Polymer ein fluoriertes Polymer, insbesondere Polytetrafluorethylen, ist.

14. Schichtsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatorschicht eine katalytisch aktive Fläche, insbesondere eine Platin enthaltende Fläche, ist.

15. Schichtsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Diffusionsschicht eine Dicke von 20 bis 300 µm aufweist.

16. Schichtsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatorschicht eine Dicke von 1 bis 50 µm aufweist.

17. Schichtsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass als weitere Schicht eine Stromableiterschicht, insbesondere ein Gewebe aus Kohlefasern, vorgesehen ist.

18. Verwendung eines Schichtsystems nach einem der Ansprüche 1 bis 17 in einer Gasdiffusionselektrode.

19. Verwendung nach Anspruch 18 in einer Brennstoffzelle.

20. Verwendung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Gasdiffusionselektrode als

Anode eingesetzt wird.

21. Verwendung nach Anspruch 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, dass als Brennstoffzelle eine DMFC-Brennstoffzelle eingesetzt wird.

22. Verwendung nach einem der Ansprüche 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass in der Brennstoffzelle flüssige Kohlenwasserstoffbrennstoffe, insbesondere Methanol, eingesetzt werden.

23. Verfahren zur Herstellung eines Schichtsystems nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass eine Masse enthaltend ein halogeniertes Polymer und einen katalytisch zur Reaktion bringbaren Porenbildner auf einen katalytischen Träger aufgebracht wird, der Porenbildner unter Gaserzeugung an den aktiven Zentren des katalytischen Trägers zur Reaktion gebracht wird, wobei das erzeugte Gas im Wesentlichen orthogonal zur Oberfläche des Trägers durch die Masse entweicht, und die Masse anschließend ausgehärtet wird, und dass als Porenbildner Wasserstoffperoxid und/oder Hydrazin eingesetzt wird.

24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass als katalytischer Träger eine katalytisch aktive Fläche, insbesondere ein mit Platin beschichtetes Edelstahlblech, eingesetzt wird.

25. Verfahren nach Anspruch 23 oder 24, dadurch gekennzeichnet, dass als katalytischer Träger eine Katalysatorschicht, insbesondere eine Pt-Mohr enthaltende Schicht, eingesetzt wird.

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des halogenierten Polymers in der Masse auf 13 bis 16 Gew.% eingestellt wird.

27. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass als halogeniertes Polymer ein fluoriertes Polymer, insbesondere ein Polytetrafluorethylen, eingesetzt wird.

28. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass in der das halogenierte Polymer und den Porenbildner enthaltenden Masse ferner Kohlenstoffpartikel eingesetzt werden.

29. Verfahren nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass als Kohlenstoffpartikel Aktivkohle eingesetzt wird.

30. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass der Porenbildner in einer Lösung eingesetzt wird, in der die Anfangskonzentration 0,1 bis 0,5 M Porenbildner beträgt.

31. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis

30, dadurch gekennzeichnet, dass die Masse durch Rakeln auf den katalytischen Träger aufgebracht wird.

32. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 31, dadurch gekennzeichnet, dass vor dem Aushärten der Masse eine Stromableiterschicht, insbesondere ein Gewebe aus Kohlefasern, aufgebracht wird.

33. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 32, dadurch gekennzeichnet, dass als weiterer Schritt das Entfernen des katalytischen Trägers von der ausgehärteten Masse vorgesehen ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen