



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 07 334 T2 2004.10.21**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 212 805 B1**

(51) Int Cl.⁷: **H01M 10/00**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 07 334.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/CA00/00970**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 954 227.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/015247**

(86) PCT-Anmeldetag: **23.08.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **01.03.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **12.06.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **17.12.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **21.10.2004**

(30) Unionspriorität:

150253 P	23.08.1999	US
404897	24.09.1999	US
643550	22.08.2000	US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(73) Patentinhaber:

**Ballard Power Systems Inc., Burnaby, British
Columbia, CA; Johnson Matthey Public Ltd., Co.,
London, GB**

(72) Erfinder:

**KNIGHTS, D., Shanna, Burnaby, CA; WILKINSON,
P., David, North Vancouver, CA; CAMPBELL, A.,
Stephen, Maple Ridge, CA; TAYLOR, L., Jared,
Davis, US; GASCOYNE, M., John, High Wycombe,
Buckinghamshire HP14 4BB, GB; RALPH, R.,
Thomas, Reading, Berkshire RG30 2QJ, GB**

(74) Vertreter:

**WUESTHOFF & WUESTHOFF Patent- und
Rechtsanwälte, 81541 München**

(54) Bezeichnung: **BRENNSTOFFZELLENANODENSTRUKTUR MIT VERBESSERTER TOLERANZ GEGENÜBER
FÜR SPANNUNGUMPOLUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Querverweis auf zugehörige Anmeldung

[0001] Dies ist eine Continuation-in-part-Anmeldung der Anmeldung mit der Anmelde-Nr. 09/404,897, angemeldet am 24. September 1999 mit dem Titel "Solid Polymer Fuel Cell with Improved Voltage Reversal Tolerance". Diese Anmeldung ist zugehörig zu der vorläufigen US-Patentanmeldung mit der Anmelde-Nr. 60/150,253, angemeldet am 23. August 1999 mit dem Titel "Fuel Cell Anode Structure for Voltage Reversal Tolerance" und beansprucht deren Priorität.

Gegenstand der Erfindung

[0002] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Anode für Festpolymerelektrolyt-Brennstoffzellen mit verbesserter Toleranz gegenüber Spannungsumpolung, sowie Brennstoffzellen, welche eine solche Anode aufweisen.

Hintergrund der Erfindung

[0003] Brennstoffzellensysteme wurden in letzter Zeit zur Anwendung als Energieversorgung für eine Vielzahl von Anwendungsfällen entwickelt, beispielsweise für Kraftfahrzeuge und ortsfeste Energieversorgungen. Derartige Systeme versprechen die Lieferung von Energie auf ökonomische Weise und mit Vorteilen für die Umwelt und anderen Vorteilen. Um jedoch kommerziell entwicklungsfähig zu sein, sollten Brennstoffzellensysteme eine adäquate Zuverlässigkeit im Betrieb zeigen, selbst wenn die Brennstoffzellen Bedingungen unterworfen werden, welche außerhalb ihrer bevorzugten Betriebsbereiche liegen.

[0004] Brennstoffzellen wandeln Reaktionspartner, insbesondere Brennstoff und ein Oxidationsmittel um, um elektrische Energie und Reaktionsprodukte zu erzeugen. Brennstoffzellen verwenden üblicherweise einen Elektrolyten, der zwischen zwei Elektroden, nämlich einer Kathode und einer Anode, angeordnet ist. Ein Katalysator induziert typischerweise die gewünschten elektrochemischen Reaktionen an den Elektroden. Bevorzugte Brennstoffzellentypen umfassen Festpolymerelektrolyt-Brennstoffzellen, welche einen Festpolymerelektrolyten aufweisen und bei relativ niedrigen Temperaturen arbeiten.

[0005] In Festpolymerelektrolyt-Brennstoffzellen kann ein breites Feld von Reaktionspartnern verwendet werden. Beispielsweise kann der Brennstoffstrom ein im wesentlichen reines Wasserstoffgas sein, ein gasförmiger wasserstoffhaltiger Reformatstrom oder Methanol in einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle. Das Oxidationsmittel kann beispielsweise im wesentlichen reiner Sauerstoff oder ein verdünnter Sauerstoffstrom, beispielsweise Luft, sein.

[0006] Während eines normalen Betriebs einer Festpolymerelektrolyt-Brennstoffzelle wird Brennstoff an dem Anoden-Elektrokatalysator elektrochemisch oxidiert, was typischerweise zu der Erzeugung von Protonen, Elektronen und möglicherweise anderer Arten abhängig von dem verwendeten Brennstoff führt. Die Protonen werden von den Reaktionsstellen, an welchen sie erzeugt werden, durch den Elektrolyten geleitet, um elektrochemisch mit dem Oxidationsmittel an dem Kathoden-Elektrokatalysator zu reagieren. Die Elektrokatalysatoren sind bevorzugt an den Schnittstellen zwischen jeder Elektrode und dem benachbarten Elektrolyten angeordnet.

[0007] Festpolymerelektrolyt-Brennstoffzellen verwenden eine Membranelektrodenanordnung ("MEA"), welche den Festpolymerelektrolyt oder eine Ionentauschermembran aufweist, welche zwischen den beiden Elektroden angeordnet ist. Trennplatten oder Strömungsfeldplatten zum Lenken der Reaktionspartner über eine Oberfläche eines jeden Elektrodensubstrates sind auf jeder Seite der MEA angeordnet.

[0008] Jede Elektrode weist eine Schicht eines Elektrokatalysators auf mit einem geeigneten Katalysator zur Erleichterung der gewünschten elektrochemischen Reaktion von Brennstoffen und Oxidationsmittel, der benachbart der Festpolymerelektrode angeordnet ist. Der Elektrokatalysator kann ein Metall, eine Legierung oder ein getragener Metallkatalysator sein, beispielsweise Platin oder Kohlenstoff. Die Katalysatorschicht enthält typischerweise ein Ionomer, welches ähnlich zu demjenigen sein kann, welches für den Festpolymerelektrolyten verwendet wird (z. B. Nafion®). Die Katalysatorschicht kann auch ein Bindemittel enthalten, beispielsweise Polytetrafluorethylen.

[0009] Die Elektroden können auch ein Substrat enthalten (typischerweise ein poröses elektrisch leitfähiges Schichtmaterial), welches zum Zweck einer Reaktionspartnerverteilung und/oder für eine mechanische Unter-

stützung verwendet werden kann. Wahlweise können die Elektroden auch eine Unterschicht (typischerweise mit einem elektrisch leitfähigen partikelförmigen Material, beispielsweise Ruß) zwischen der Katalysatorschicht und dem Substrat enthalten. Eine Unterschicht kann verwendet werden, um bestimmte Eigenschaften der Elektrode zu modifizieren (beispielsweise den Übergangswiderstand zwischen der Katalysatorschicht und dem Substrat).

[0010] Elektroden für eine MEA können hergestellt werden, indem zuerst eine Unterschicht – wenn gewünscht – auf ein geeignetes Substrat aufgebracht wird und dann die Katalysatorschicht auf die Unterschicht aufgebracht wird. Diese Schichten können in Form von Aufschlämmungen oder Tinten aufgebracht werden, welche Partikel und gelöste Festkörper enthalten, welche in einem geeigneten flüssigen Trägermedium vermischt sind. Das flüssige Trägermedium wird dann verdampft, um eine Schicht der Partikel und verteilten Festkörper zurück zu lassen. Kathoden- und Anodenelektroden können dann an einander gegenüberliegenden Seiten des Membranelektrolyten durch Aufbringen von Wärme und/oder Druck oder durch andere Verfahren angeheftet werden. Alternativ können die Katalysatorschichten zuerst auf den Membranelektrolyten wahlweise mit Unterschichten und Substraten, welche nachfolgend eingebracht werden, aufgebracht werden und zwar entweder auf die Katalysatormembran oder ein Elektrodensubstrat.

[0011] Die EP-A-736 921 offenbart eine Elektrode für eine MEA, welche eine erste Katalysatorkomponente aufweist, die an Gasphasen-Reaktionsstellen aktiv ist und eine zweite Katalysatorkomponente aufweist, welche an elektrochemischen Reaktionsstellen aktiv ist. In einer bestimmten Ausführungsform ist die erste Katalysatorkomponente Platin und die zweite Katalysatorkomponente ist eine Mischung aus Platin und Ruthenium (Pt/Ru).

[0012] In Betrieb liegt die Ausgangsspannung einer einzelnen Brennstoffzelle unter Last üblicherweise unter einem Volt. Um daher eine höhere Ausgangsspannung zu erzeugen, wird eine Mehrzahl von Zellen für gewöhnlich aneinander gestapelt und in Serie verbunden, um einen Brennstoffzellenstapel mit höherer Spannung zu erzeugen. (Endplattenanordnungen werden an jedem Ende des Stapels angebracht, um den Stapel zusammen zu halten und um die Stapelteile zusammen zu drücken. Eine Druckkraft bewirkt ein Versiegeln und schafft geeigneten elektrischen Kontakt zwischen den einzelnen Stapelbauteilen). Brennstoffzellenstapel können dann weiterhin in Serien- und/oder Parallelkombinationen verbunden werden, um größere Felder zu bilden, um höhere Spannungen und/oder Ströme zu liefern.

[0013] Elektrochemische Brennstoffzellen unterliegen gelegentlich dem Zustand einer Spannungsumpolung, was eine Situation ist, in der die Zelle in eine entgegengesetzte Polarität gezwungen wird. Eine entgegengesetzte Polarität kann absichtlich ausgelöst werden, zum Beispiel in dem Fall bestimmter elektrochemischer Vorrichtungen, welche als regenerative Brennstoffzellen bekannt sind (regenerative Brennstoffzellen sind dafür ausgelegt und konstruiert, um sowohl als Brennstoffzellen als auch als Elektrolysierer zu arbeiten, um eine Zufuhr von Reaktionspartnern für den Brennstoffzellenbetrieb zu erzeugen. Derartige Vorrichtungen haben die Fähigkeit, einen Wasserfluidstrom auf eine Elektrode zu richten, wo bei Durchlauf eines elektrischen Stromes Sauerstoff gebildet wird. Wasserstoff wird an der anderen Elektrode gebildet.) Energieerzeugende elektrochemische Brennstoffzellen, welche in Serie geschaltet sind, können jedoch möglicherweise unerwünschten Spannungsumpolungen unterliegen, beispielsweise wenn eine der Zellen in die entgegengesetzte Polarität durch die anderen Zellen in der Serienschaltung gezwungen wird. In Brennstoffzellenstapeln kann dies auftreten, wenn eine Zelle nicht in der Lage ist, aus den elektrochemischen Reaktionen, die in ihr ablaufen, den Strom zu erzeugen, der vom Rest der Zellen in dem Stapel erzeugt wird und der durch die angegriffene Zelle aufgrund deren Serienschaltung mit dem Rest der Zellen gerichtet wird. Zellengruppen innerhalb eines Stapels können ebenfalls einer Spannungsumpolung unterworfen werden und selbst gesamte Stapel können durch andere Stapel in dem Feld in eine Spannungsumpolung getrieben werden. Neben dem Energieverlust, der mit dem Umschalten einer oder mehrerer Zellen in die Spannungsumpolung einhergeht, schafft diese Situation Probleme hinsichtlich der Zuverlässigkeit. Unerwünschte elektrochemische Reaktionen können auftreten, welche Brennstoffzellenbauteile nachteilig beeinflussen. Eine Verschlechterung von Bauteilen verringert die Zuverlässigkeit und Leistung der angegriffenen Brennstoffzelle und wiederum des zugehörigen Stapels und dem Feld.

[0014] Die nachteiligen Effekte einer Spannungsumpolung können beispielsweise dadurch verhindert werden, dass Dioden verwendet werden, welche in der Lage sind, den Stapelstrom über jede einzelne Brennstoffzelle zu führen oder indem die Spannung einer jeden einzelnen Brennstoffzelle überwacht wird und ein befahlener Stapel abgeschaltet wird, wenn eine niedrige Zellenspannung erkannt wird. Da Stapel typischerweise eine Vielzahl von Brennstoffzellen verwenden, können derartige Ansätze jedoch ziemlich komplex und teuer in der Realisierung sein.

[0015] Als Alternative können andere Bedingungen, welche mit einer Spannungsumpolung einhergehen, überwacht werden und geeignet Korrekturmaßnahmen können ergriffen werden, wenn eine Spannungsumpolung oder der Ansatz von Umpolungsbedingungen erkannt werden. Beispielsweise kann eine speziell aufgebaute Sensorzelle verwendet werden, welche empfindlicher als die anderen Brennstoffzellen in dem Stapel bezüglich bestimmter Bedingungen ist, welche zu einer Spannungsumpolung führen (beispielsweise Brennstoffmangel in dem Stapel). Somit muss anstelle der Überwachung einer jeden Zelle in dem Stapel nur die Sensorzelle überwacht werden und sie wird verwendet, eine breitere Zellenspannungsumpolung unter solchen Bedingungen zu verhindern. Andere Bedingungen, welche zu einer Spannungsumpolung führen können und welche von einer Sensorzelle nicht erkannt werden können, können jedoch vorhanden sein (beispielsweise eine defekte Einzelzelle in dem Stapel). Eine weitere Vorgehensweise ist, Abgasüberwacher zu verwenden, welche eine Spannungsumpolung erkennen, indem das Vorhandensein anormaler Mengen von Bestandteilen im Abgas eines Brennstoffzellenstapels erfasst werden, welche von Reaktionen herkommen, welche während der Umpolung auftreten. Während Abgasüberwacher eine Umpolungsbedingung erkennen können, welche innerhalb jeder Zelle in einem Stapel auftritt und den Grund der Umpolung nahe legen, identifizieren derartige Überwacher jedoch nicht spezielle problematische Zellen und sie erzeugen für gewöhnlich keine Warnung vor einer drohenden Spannungsumpolung.

[0016] Anstelle von oder in Kombination mit dem Voranstehenden kann eine passive Vorgehensweise bevorzugt werden, so dass im Fall, dass eine Umpolung auftritt, die Brennstoffzellen entweder toleranter gegenüber einer Umpolung sind oder so gesteuert werden, dass eine Verschlechterung einer kritischen Hardware verringert wird. Eine passive Vorgehensweise kann insbesondere bevorzugt sein, wenn die Bedingungen, die zur Umpolung führen, vorübergehend sind. Wenn die Zellen toleranter gegenüber Spannungsumpolung gemacht werden, kann es nicht notwendig sein, die Umpolung zu erkennen und/oder das Brennstoffzellensystem während einer vorübergehenden Umpolungsperiode abzuschalten.

Zusammenfassung der Erfindung

[0017] Während einer Spannungsumpolung können elektrochemische Reaktionen auftreten, welche zu einer Verschlechterung bestimmter Bauteile in der befallenen Brennstoffzelle führen. Abhängig vom Grund der Spannungsumpolung kann es einen Anstieg im Absolutpotential in der Brennstoffzellenanode geben. Dies kann beispielsweise auftreten, wenn der Grund eine ungenügende Zufuhr von Brennstoff ist (beispielsweise Brennstoffmangel). Während einer derartigen Umpolung einer Festpolymer-Brennstoffzelle kann Wasser, das an der Anode vorliegt, elektrolysiert werden und eine Oxidation (Korrosion) der Anodenbauteile kann auftreten. Es ist bevorzugt, dass eine Wasserelektrolyse auftritt und weniger eine Oxidation von Bauteilen. Wenn Wasserelektrolyse-Reaktionen an der Anode nicht den Strom aufbrauchen können, der durch die Zelle gezwungen wird, nimmt die Oxidationsrate der Anodenbauteile zu, was die Tendenz hat, dass bestimmte Anodenbauteile mit einer höheren Rate irreversibel verschlechtert werden. Eine Festpolymerelektrolyt-Brennstoffzelle kann toleranter gegenüber Spannungsumpolung gemacht werden, indem ein zusätzlicher Katalysator in die Anode eingebracht wird, der die Elektrolyse von Wasser fördert. Somit kann mehr von dem Strom, der durch Zelle gezwungen wird, bei der Elektrolyse von Wasser verbraucht werden, als bei der Oxidation von Anodenbauteilen.

[0018] Eine typischer Festpolymerelektrolyt-Brennstoffzelle weist eine Kathode, eine Anode, einen Festpolymerelektrolyten, einen Oxidationsmittelfluidstrom, der auf die Kathode gerichtet ist und einen Brennstofffluidstrom auf, der auf die Anode gerichtet ist.

[0019] Bei einer gegenüber Umpolungen toleranten Festpolymer-Brennstoffzelle weist die Anode eine erste Katalysatorzusammensetzung zum Lösen von Protonen aus dem Brennstoff und eine zweite Katalysatorzusammensetzung zum Lösen von Sauerstoff aus Wasser auf. Die erste Katalysatorzusammensetzung ist typischerweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Edelmetallen, Übergangsmetallen, Oxiden hiervon, Legierungen hiervon und Mischungen hiervon. Eine erste bevorzugte Katalysatorzusammensetzung zum Lösen von Protonen aus dem Brennstoff weist ein Platinmetall auf. Bei Brennstoffzellen, welche mit Brennstoffströmen arbeiten, welche Kohlenmonoxid und Kohlendioxid enthalten, ist eine Legierung aus Pt/Ru besonders bevorzugt, welche beispielsweise nicht unterstützt oder mit verschiedenen Zusätzen unterstützt sein kann, beispielsweise 20 Gew-%/10 Gew-% Pt/Ru oder 40 Gew-%/20 Gewichtsprozent Pt/Ru. Andere Zusammensetzungen können abhängig vom Brennstofftyp bevorzugt sein (beispielsweise Pt-Metall für gasförmigen Wasserstoff).

[0020] Die zweite Katalysatorzusammensetzung ist zum Zweck der Elektrolyse von Wasser an der Anode während Spannungsumpolungssituationen eingebaut. Bevorzugte Zusammensetzungen enthalten somit

Edelmetalloxide, insbesondere solche aus der Gruppe bestehend aus Rutheniumoxid und Iridiumoxid. Solche Oxide sind gekennzeichnet durch die chemischen Formeln RuO_x und IrO_x , wobei x größer als 1 und insbesondere ungefähr 2 beträgt. Bevorzugte Zusammensetzungen können auch Mischungen und feste Lösungen von Edelmetalloxiden oder Mischungen und feste Lösungen von Edelmetalloxiden und Sperrmetalloxiden aufweisen, beispielsweise TiO_y (wobei y kleiner als oder ungefähr gleich 2 ist).

[0021] Eine oder beide der ersten und zweiten Katalysatorzusammensetzungen können nicht unterstützt oder anstelle hiervon durch ein geeignetes elektrisch leitfähiges Stützmaterial gestützt sein, beispielsweise Kohlenstoff, Titanoxid (beispielsweise Ti_4O_7) oder andere Sperrmetalloxide oder eine Kombination hiervon. Kohlenstoff ist ein bevorzugter Träger für beide Katalysatorzusammensetzungen (beispielsweise Acetylen, Ruß oder Ofenruß). Zwei unterschiedliche Trägermaterialien (das heißt erste und zweite Träger) können für die ersten und zweiten Katalysatorzusammensetzungen verwendet werden, oder die beiden Zusammensetzungen werden auf dem gleichen Trägerpulver abgeschieden. Im letzteren Fall kann die zweite Zusammensetzung auf dem Träger abgeschieden werden, nachdem die erste Zusammensetzung abgeschieden worden ist. Beispielsweise kann die Spannungsumpolungstoleranz einer Anode mit einer Pt/Ru-Legierung, welche von Kohlenstoff getragen wird (beispielsweise mit nominell 20 Gew-%/10 Gew-% von Pt/Ru) verbessert werden, indem RuO_2 hierauf abgeschieden (beispielsweise nominell 20 Gew-% Ru).

[0022] Die ersten und zweiten Katalysatorzusammensetzungen können in einer oder mehreren gemeinsamen Schichten in der Anode eingebaut werden, beispielsweise durch Abscheiden von beiden auf dem gleichen Träger und durch Aufbringen auf ein geeignetes Substrat oder durch Mischen der beiden Katalysatorzusammensetzungen und durch Aufbringen der Mischung auf ein geeignetes Substrat in einer oder mehreren Schichten. Alternativ können die ersten und zweiten Katalysatorzusammensetzungen in getrennten Schichten der Anode eingebaut werden, beispielsweise durch Aufbringen der beiden Katalysatorzusammensetzungen auf ein geeignetes Anodensubstrat in zwei separaten Schichten, so dass eine Zweischicht-Anode gebildet wird.

Kurzbeschreibung der Zeichnung

[0023] Fig. 1 ist eine schematische Darstellung einer Festpolymer-Brennstoffzelle.

[0024] Fig. 2 ist eine repräsentative zusammengesetzte Aufplottung der Spannung als Funktion der Zeit, sowie der Ströme, die bei der Erzeugung von Kohlendioxid und Wasserstoff verbraucht werden, als eine Funktion der Zeit bei einer herkömmlichen Festpolymer-Brennstoffzelle unter Brennstoffmangel.

[0025] Fig. 3A und 3B zeigen die Röntgenstrahl-Diffraktionsmuster von Katalysatorproben C1 bzw. C3 in den Beispielen.

[0026] Fig. 4A, 4B und 4C sind Tafel-Darstellungen einer Ex-Situ-Sauerstoffentwicklung für Katalysatorzusammensetzungen C1, C6–C10 und C12–C14 in den Beispielen.

[0027] Fig. 5A und 5B sind zusammengesetzte Darstellungen der Spannung als Funktion der Zeit, sowie der Ströme, die bei der Produktion von CO_2 als Funktion der Zeit verbraucht werden bei Zellen FC1–FC6 in den Beispielen während der ersten Dauer der Spannungsumpolung.

[0028] Fig. 6A und 6B sind zusammengesetzte Darstellungen der Spannung als Funktion der Zeit sowie der Ströme, die bei der Produktion von CO_2 als Funktion der Zeit verbraucht werden bei Zellen FC2/6, FC6/2 und FC2 + 6 in den Beispielen während der ersten Dauer der Spannungsumpolung.

[0029] Fig. 7 ist eine Darstellung der Spannung als Funktion der Zeit für ausgewählte Zellen in den Beispielen während des zweiten Spannungsumpolungstests.

[0030] Fig. 8 ist eine Darstellung der Spannung als Funktion der Zeit für Zellen FCR1, FCR1 + 6, FCR1 + 10 und FCR1 + 11 in den Beispielen während des Schritts 3 des Spannungsumpolungstests.

[0031] Fig. 9 ist eine Darstellung der Spannung als Funktion der Zeit für Zellen FCR1 + 6, FCR1 + 13 und FCR1 + 14 in den Beispielen während der Schritte 1 und 2 des Spannungsumpolungstests.

Detaillierte Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen

[0032] Eine Spannungsumpolung tritt auf, wenn eine Brennstoffzelle in einem Serienstapel nicht ausreichend

Strom erzeugen kann, um mit dem Rest der Zellen in dem Serienstapel gleichauf zu bleiben. Verschiedene Umstände können zu einer Spannungsumpolung in einer Festpolymer-Brennstoffzelle führen, beispielsweise ungenügendes Oxidationsmittel, ungenügender Brennstoff, ungenügendes Wasser, niedrige oder hohe Zellentemperaturen und bestimmte Probleme mit den Zellenbauteilen oder der Konstruktion. Die Umpolung tritt für gewöhnlich auf, wenn eine oder mehrere Zellen einen extremeren Wert einer dieser Bedingungen im Vergleich zu anderen Zellen in dem Stapel zeigen. Wenngleich jede dieser Bedingungen zu negativen Brennstoffzellenspannungen führen kann, können die Mechanismen und Folgen einer derartigen Umpolung abhängig davon unterschiedlich sein, welche Bedingung die Umpolung bewirkt hat.

[0033] Während eines normalen Betriebes einer Festpolymer-Brennstoffzelle mit beispielsweise Wasserstoffbrennstoff finden die folgenden elektrochemischen Reaktionen statt:

An der Anode: $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

An der Kathode: $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

Insgesamt: $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

[0034] Wenn jedoch unzureichendes Oxidationsmittel (Sauerstoff) vorliegt, durchlaufen die an der Anode erzeugten Protonen den Elektrolyt und kombinieren sich direkt mit Elektronen an der Kathode, um Wasserstoffgas zu erzeugen. Die Anodenreaktion und somit das Anodenpotential verbleiben unverändert. Das Absolutpotential an der Kathode fällt jedoch ab und die Reaktion ist

an der Kathode bei fehlendem Sauerstoff:

$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

[0035] In diesem Fall arbeitet die Brennstoffzelle wie eine Wasserstoffpumpe. Da die Oxidation von Wasserstoffgas und die Reduktion der Protonen beide sehr leicht stattfinden (das heißt geringes Überpotential), ist die Spannung über die Brennstoffzelle hinweg während dieser Art von Umpolung recht gering. Eine Wasserstoffherzeugung beginnt tatsächlich bei geringen positiven Zellenspannungen (beispielsweise 0,03 V), da eine große Wasserstoffkonzentrationsdifferenz in der Zelle vorhanden ist. Die Zellenspannung, welche während dieser Art von Umpolung beobachtbar ist, hängt von mehreren Faktoren ab (einschließlich des Stroms und des Zellaufbaus), jedoch bei Stromdichten von ungefähr 0,5 A/cm² wird die Brennstoffzellenspannung typischerweise geringer als oder ungefähr -0,1 V betragen.

[0036] Eine ungenügende Oxidationsmittelbedingung kann auftreten, wenn Wasser in die Kathode fließt, bei Oxidationsmittelzufuhrproblemen etc. Solche Bedingungen führen dann zu Spannungsumpolungen geringer Größe, wobei Wasserstoff an der Kathode erzeugt wird. Erhebliche Wärme wird ebenfalls in der befallenen Zelle oder den befallenen Zellen erzeugt. Diese Effekte geben Anlass zu Befürchtungen hinsichtlich Potentialzuverlässigkeit, jedoch stellt das niedrige Potential, das sich an der Kathode darstellt, typischerweise kein erhebliches Korrosionsproblem für die Kathodenbauteile dar. Nichts desto weniger kann eine gewisse Verschlechterung der Membran aufgrund des Mangels an Wasserherzeugung und aufgrund der während der Umpolung erzeugten Wärme auftreten. Die fortlaufende Erzeugung von Wasserstoff kann auch zu bestimmten Beschädigungen in dem Kathodenkatalysator führen.

[0037] Ein unterschiedliches Szenario findet statt, wenn ungenügend Brennstoff vorhanden ist. In diesem Fall verbleiben die Kathodenreaktion und somit das Kathodenpotential unverändert. Jedoch steigt das Anodenpotential auf das Potential für eine Wasserelektrolyse. Sodann findet, solange Wasser zur Verfügung steht, an der Anode eine Elektrolyse statt. Jedoch ist das Potential der Anode dann üblicherweise hoch genug, um eine Oxidation typischer Bauteile, die in der Anode vorhanden sind, merklich zu beginnen, beispielsweise der Kohlenstoffe, welche als Träger für den Katalysator verwendet werden oder der Elektrodensubstrate. Somit tritt eine gewisse Oxidation von Anodenbauteilen typischerweise zusammen mit der Elektrolyse auf. (Thermodynamisch beginnt die Oxidation von Kohlenstoffelementen tatsächlich vor der Elektrolyse. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die Elektrolyse kinetisch vorgezogen auftritt und somit mit einer größeren Rate voranschreitet.) Die Reaktionen bei dem Vorhandensein oxidierbarer Bauteile auf Kohlenstoffbasis sind typischerweise:

an der Anode bei dem Fehlen von Brennstoff:

$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

und

$\frac{1}{2}\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

[0038] Mehr Strom kann durch Elektrolysereaktion aufrecht erhalten werden, wenn mehr Wasser an der Anode zur Verfügung steht. Wenn er jedoch nicht in der Elektrolyse von Wasser verbraucht wird, wird der Strom stattdessen bei der Korrosion der Anodenbauteile verwendet. Wenn die Zufuhr von Wasser an der Anode ausläuft, steigt das Anodenpotential weiter an und die Korrosionsrate der Anodenbauteile wächst an. Somit erfolgt

bevorzugt ausreichend Zufuhr von Wasser an die Anode, um eine Verschlechterung der Anodenbauteile während der Umpolung zu verhindern.

[0039] Die Spannung einer Brennstoffzelle, bei der Brennstoffmangel vorliegt, ist für gewöhnlich viel niedriger als die einer Brennstoffzelle, welche ungenügend Oxidationsmittel erhält. Während der Umpolung aufgrund von Brennstoffmangel liegt die Zellenspannung im Bereich von ungefähr $-1V$, wenn das meiste des Stroms durch die Elektrolyse von Wasser getragen wird. Wenn jedoch die Elektrolyse den Strom nicht aufrecht erhalten kann (beispielsweise, wenn die Wasserzufuhr ausläuft oder nicht zugänglich ist), kann die Zellenspannung erheblich abfallen (erheblich geringer als $-1V$) und wird theoretisch nur durch die Spannung der verbleibenden Zellen in dem Serienstapel begrenzt. Der Strom wird dann durch Korrosionsreaktionen der Anodenbauteile oder durch elektrische Kurzschlüsse, einschließlich einem dielektrischen Durchbruch des Membranelektrolyten, getragen, welche sich als Ergebnis entwickeln können. Zusätzlich kann die Zelle austrocknen, was zu einem sehr hohen Innenwiderstand und einer weiteren Erwärmung führt. Die Impedanz einer umgepolten Zelle kann so ansteigen, dass die Zelle nicht mehr in der Lage ist, den von den anderen Zellen im Stapel erzeugten Strom zu führen, so dass die Ausgangsleistung von dem Stapel weiter verringert wird.

[0040] Ein Brennstoffmangel kann entstehen, wenn es eine starke Flutung mit Wasser an der Anode gibt, bei Brennstoffzufuhrproblemen etc. Solche Bedingungen können zu Umpolungen mit hohen Spannungen führen (das heißt erheblich weniger als $-1V$), wobei Sauerstoff und Kohlendioxid an der Anode erzeugt werden. Auch wird wieder erhebliche Wärme an der umgepolten Zelle erzeugt. Diese Effekte sind Anlass zu noch ernsteren Zuverlässigkeitsproblemen als bei dem Umstand eines Oxidationsmittelmangels. Sehr hohe Potentiale können an der Anode erwartet werden, was erhebliche Anodenkorrosion bewirkt und somit Probleme hinsichtlich der Zuverlässigkeit.

[0041] Spannungsumpolungen können auch aufgrund von niedrigen Brennstoffzellentemperaturen, beispielsweise beim Hochfahren entstehen. Die Zellenleistung nimmt bei niedrigen Temperaturen aufgrund von kinetischen, Zellenwiderstands- und Massentransportbeschränkungsgründen ab. Eine Spannungsumpolung kann dann in einer Zelle auftreten, deren Temperatur niedriger als die der anderen aufgrund eines Temperaturgradienten während des Hochfahrens ist. Eine Umpolung kann auch in einer Zelle aufgrund von Impedanzunterschieden auftreten, welche bei niedrigeren Temperaturen verstärkt werden. Wenn eine Spannungsumpolung alleine aufgrund derartiger Auswirkungen von niedrigeren Temperaturen auftritt, sind jedoch die normalen Reaktionspartner für gewöhnlich nach wie vor sowohl an der Anode als auf der Kathode vorhanden (solange nicht beispielsweise Eis sich gebildet hat, so dass die Strömungsgebiete unterbrochen werden). In diesem Fall wird eine Spannungsumpolung alleine durch einen Anstieg im Überpotential bewirkt. Der Strom, der durch die umgepolte Zelle gezwungen wird, treibt nach wie vor das Auftreten der normalen Reaktionen und somit machen die oben genannten Korrosionserscheinungen, welche aus dem Zustand eines Reaktionspartnermangels entstehen, weniger Probleme. (Bei höheren Anodenpotentialen können jedoch Anodenbauteile ebenfalls oxidiert werden.). Diese Art von Umpolung ist hauptsächlich eine Betriebserscheinung, welche sich auflöst, wenn der Stapel eine normale Betriebstemperatur erreicht.

[0042] Probleme mit bestimmten Zellenbauteilen und/oder der Konstruktion können ebenfalls zu Spannungsumpolungen führen. Beispielsweise würde ein Mangel an Katalysator an einer Elektrode aufgrund eines Herstellungsfehlers es einer Zelle unmöglich machen, einen normalen Ausgangsstrom bereit zu stellen. Auf ähnliche Weise würde eine Verschlechterung des Katalysators oder eines anderen Bauteiles aus anderen Gründen es einer Zelle unmöglich machen, einen normalen Ausgangsstrom bereit zu stellen.

[0043] Bei der vorliegenden Vorgehensweise werden Brennstoffzellen toleranter gegenüber Spannungsumpolung gemacht, indem eine zusätzliche Katalysatorzusammensetzung an der Anode eingebracht wird, um die Wasserelektrolyse während einer Zellenspannungsumpolung weiter zu fördern. Dies ist somit vorteilhaft in Situationen, wo die Elektrolyse von mehr Wasser von Vorteil ist (beispielsweise während Brennstoffmangels).

[0044] **Fig. 1** zeigt einen schematischen Aufbau einer Festpolymer-Brennstoffzelle. Eine Festpolymer-Brennstoffzelle **1** weist eine Anode **2**, eine Kathode **3** und einen Festpolymer-Elektrolyten **4** auf. Sowohl Anode als auch Kathode verwenden typischerweise Katalysatoren, welche auf Kohlenstoffpulvern getragen werden, welche wiederum an porösen kohlenstoffhaltigen Substraten angebracht sind. Ein Brennstoffstrom wird an einem Brennstoffeinlass **5** zugeführt und ein Oxidationsmittelstrom wird an einem Oxidationsmittelinlass **6** zugeführt. Die Reaktionsmittelströme werden an Brennstoffbzw. Oxidationsmittelauslässen **7** bzw. **8** abgegeben. Bei einem Nichtvorhandensein von Brennstoff kann eine Elektrolyse von Wasser und eine Oxidation der Kohlenstoffkomponenten in der Anode auftreten.

[0045] Fig. 2 ist eine repräsentative Darstellung der Spannung als Funktion der Zeit bei einer herkömmlichen Festpolymer-Brennstoffzelle, bei der Brennstoffmangel vorliegt. (Die Brennstoffzellenanode und -kathode wies kohlenstoffgetragene Pt/Ru- bzw. Pt Elektrokatalysatoren auf Kohlefaserpapiersubstraten auf.). In diesem Fall wurde eine Stapelumpolungssituation simuliert, indem eine Konstantstromenergieversorgung (10A) verwendet wurde, um einen Strom durch die Zelle zu treiben und eine Brennstoffmangelbedingung wurde erzeugt, indem angefeuchteter Stickstoff (100 % relative Feuchtigkeit (RH)) anstelle des Brennstoffstroms über die Anode geführt wurde. Die Abgase am Brennstoffauslass dieser herkömmlichen Brennstoffzelle wurden während des simulierten Brennstoffmangels durch Gaschromatographie analysiert. Die Raten, mit denen Sauerstoff und Kohlendioxid in dem Anodenauslass auftraten, wurden bestimmt und verwendet, den Stromverbrauch bei der Herstellung eines jeden Gases zu berechnen, wie ebenfalls in Fig. 2 gezeigt.

[0046] Wie in Fig. 2 gezeigt, geriet die Zelle rasch in Umpolung und fiel auf eine Spannung von ungefähr -0,6 V. Die Zellenspannung war dann für ungefähr 8 Minuten einigermaßen stabil mit nur einem geringen Anstieg der Überspannung gegenüber der Zeit. Während dieser Zeitdauer wurde der meiste Strom bei der Erzeugung von Sauerstoff über Elektrolyse verbraucht ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$). Eine geringe Menge von Strom wurde bei der Erzeugung von Kohlendioxid verbraucht ($\frac{1}{2}\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2}\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$). Die Elektrolysereaktion hielt somit das meiste des Umkehrstroms während dieser Zeitdauer an einem ungefähren Spannungsplateau von etwa -0,6 bis 0,9 V. An diesem Punkt ergab sich, dass die Elektrolyse nicht länger den Strom halten konnte und die Zellenspannung fiel abrupt auf ungefähr -1,4 V. Ein weiteres Spannungsplateau entwickelte sich kurzfristig und dauerte ca. 2 Minuten. Während dieser Periode stieg die bei der Erzeugung von Kohlendioxid verbrauchte Strommenge rasch an, wohingegen die Strommenge, welche bei der Erzeugung von Sauerstoff verbraucht wurde, rasch fiel. Auf diesem zweiten Spannungsplateau wurde daher erheblich mehr Kohlenstoff in der Anode oxidiert als beim ersten Spannungsplateau. Nach ungefähr 11 Minuten fiel die Zellenspannung erneut rasch ab. Typischerweise danach fuhr die Zellenspannung fort, rasch auf sehr negative Spannungen abzufallen (nicht gezeigt), bis ein interner elektrischer Kurzschluss sich in der Brennstoffzelle entwickelte (was einen kompletten Zellausfall wiedergibt). Der Wendepunkt am Ende des zweiten Plateaus wird als Anzeige des Punktes betrachtet, über den hinaus ein kompletter Zellausfall zu erwarten ist.

[0047] Ohne theoretische Einschränkungen kann angenommen werden, dass die bei Zellenspannungen zwischen ungefähr -0,6 V und ungefähr 0,9 V beobachtbare elektrolytische Reaktion deshalb auftritt, da Wasser an dem Anodenkatalysator vorhanden ist und der Katalysator elektrochemisch aktiv ist. Das Ende des Elektrolyse-Plateaus in Fig. 2 kann eine Aufbrauch von Wasser im Nahbereich des Katalysators oder den Verlust der Katalysatoraktivität (beispielsweise durch Verlust des elektrischen Kontaktes zu einem bestimmten Grad) anzeigen. Die bei Zellenspannungen von ungefähr -1,4 V auftretenden Reaktionen benötigen wahrscheinlich das Vorhandensein von Wasser im Nahbereich des anodischen Kohlenstoffmaterials ohne im Nahbereich von oder zumindest zugänglich zu sein durch aktiven Katalysator (ansonsten wäre das Auftreten einer Elektrolyse zu erwarten). Die internen Kurzschlüsse, welche nach einer länger dauernden Umpolung auf sehr negative Spannungen gebildet werden, scheinen von starken lokalen Erwärmungen zu stammen, welche innerhalb der Membranelektrodenanordnung auftreten, welche den Polymerelektrolyten aufschmelzen und Löcher erzeugen, welche ermöglichen, dass sich die Anoden- und Kathodenelektroden berühren.

[0048] In der Praxis kann ein geringer nachteiliger Effekt auf die nachfolgende Betriebsleistung der Brennstoffzelle erwartet werden, nachdem die Zelle in den Wirkungsbereich der Elektrolyse während der Spannungsumpolung getrieben worden ist (das heißt, auf das erste Spannungsplateau getrieben worden ist). Beispielsweise kann ein Abfall um 50 mV in der folgenden Ausgangsspannung bei einem gegebenen Strom für eine Brennstoffzelle beobachtet werden, welche einen von Kohlenstoff getragenen Anodenkatalysator verwendet. (Es hat sich jedoch herausgestellt, dass Brennstoffzellen, welche nicht gelagerte Anodenkatalysatoren verwenden, beispielsweise Platinruß, sich weniger verschlechtern, wenn sie einer Zellenumpolung unterworfen werden). Ein stärkerer nachteiliger Effekt bei der nachfolgenden Betriebsleistung der Brennstoffzelle (beispielsweise ein Abfall um 150 mV) tritt eher auf, nachdem die Zelle in die Umpolung auf dem zweiten Spannungsplateau getrieben worden ist. Darüber hinaus kann ein vollständiger Zellausfall als Ergebnis eines internen Kurzschlusses erwartet werden. Wenn somit eine Zelle einer Spannungsumpolungssituation unterworfen wird, scheint es bevorzugt zu sein, die Elektrolyse zu unterstützen und auch die Zeitdauer der Elektrolyse zu verlängern, so dass die negative Spannung, welche auf die Zelle einwirkt, beschränkt wird und damit eine Verschlechterung verringert wird und es weniger wahrscheinlich gemacht wird, dass die Zelle noch ernsteren Umpolungsbedingungen ausgesetzt wird.

[0049] Das Einbringen einer zusätzlichen oder zweiten Katalysatorzusammensetzung an der Anode zum Zwecke der Elektrolyse von Wasser kann somit die Toleranz einer derartigen Brennstoffzelle gegenüber Spannungsumpolungen dieser Art verbessern. Geeignete Zusammensetzungen sind diejenigen, welche bei den

Potentialen und in der sauren Umgebung einer Festpolymerelektrolyt-Brennstoffzelle stabil sind, welche ein niedrigeres Überpotential gegenüber Sauerstoffentwicklung als die erste Katalysatorzusammensetzung haben und welche bei diesem Potential elektroleitfähig sind. In einer bevorzugten Festpolymerelektrolyt-Brennstoffzelle, bei der die erste Katalysatorzusammensetzung Platin für eine Protonenerzeugung aufweist, erfüllen gewisse Edelmetalloxide, beispielsweise Rutheniumoxid, die Anforderungen für eine geeignete zweite Katalysatorzusammensetzung. Mischungen und/oder feste Lösungen hiervon können auch geeignet sein. (Vergleiche S. Stuki und R. Müller, *Advances in Hydrogen Energy* 2, 4 (1981), Seiten 1799–1808). "Feste Lösung" wird als eine homogene kristalline Phase definiert, zusammengesetzt aus verschiedenen einzelnen chemischen Arten, welche die Gitterpunkte zufallsmäßig besetzen und in einem Konzentrationsbereich vorhanden sind.

[0050] Die zweite Katalysatorzusammensetzung kann Mischungen und/oder feste Lösungen von Edelmetalloxiden oder Mischungen und/oder feste Lösung von Edelmetalloxiden und Sperrmetalloxiden aufweisen, beispielsweise TiO_y (wobei y kleiner als oder ungefähr gleich 2 ist). (Vergleiche K. Kinoshita, *Electrochemical Oxygen Technology*, Seiten 342–46, J. Wiley & Sons, New York, 1992). Ein Sperrmetall wird definiert als "eines, welches in der Lage ist, einen Schutzoxidüberzug auszubilden, wenn es als Anode einer elektrochemischen Zelle verwendet wird" (Kick-Othmer *Encyclopaedia of Chemical Technology*, Vol. 10, Seite 248, 3. Auflage, J. Wiley & Sons, New York, 1980), jedoch von einem elektrochemischen Standpunkt aus betrachtet sind die folgenden am meisten geeignet: Hafnium, Niob, Tantal, Titan, Wolfram und Zirkonium.

[0051] Rutheniumoxid (in Rutilform, RuO_x , wobei $1 < x \leq 2$) ist der aktivere Katalysator für eine Sauerstoffentwicklung und scheint somit eine bevorzugte zweite Katalysatorzusammensetzung zu sein. Wenn jedoch eine Spannungsumpolung länger vorliegt oder wenn es eine ausreichende Kumulativzeit bei der Umpolung gibt, kann das Rutheniumoxid weiter zu RuO_3 oder RuO_4 oxidiert werden und sich in dem Membranelektrolyten auflösen. Iridiumoxid ist nicht so aktiv bei der Sauerstoffentwicklung, ist jedoch stabiler als Rutheniumoxid. Somit kann IrO_x bevorzugt sein, wenn länger dauernde Umpolungen zu befürchten sind. Eine Mischung oder eine feste Lösung aus Ruthenium- und Iridiumoxiden kann eine bevorzugte Kombination von niedrigem Sauerstoff-Überpotential und Stabilität liefern. Eine Mischung oder feste Lösung aus Rutheniumoxid und einem Sperrmetalloxid, beispielsweise Titandioxid kann eine weitere bevorzugte Kombination aus niedrigem Sauerstoff-Überpotential und Stabilität bieten.

[0052] Die zweite Katalysatorzusammensetzung kann entweder frei sein oder in dispergierter Form auf einem geeigneten elektrisch leitfähigen partikelförmigen Träger getragen werden. Falls gewünscht, kann die zweite Katalysatorzusammensetzung auf dem gleichen Träger wie die erste Katalysatorzusammensetzung getragen werden. (Beispielsweise kann die erste Katalysatorzusammensetzung zuerst auf einem geeigneten Träger abgeschieden werden und dann wird nachfolgend die zweite Katalysatorzusammensetzung hierauf abgeschieden). Kohlenstoffe mit großen Oberflächenbereichen, beispielsweise Acetylen- oder Ofenruße werden üblicherweise als Träger für solche Katalysatoren verwendet. Bevorzugt ist der verwendete Träger selbst gegenüber Spannungsumpolungen tolerant. Somit ist es wünschenswert, die Verwendung von Kohlenstoffträgern in Betracht zu ziehen, welche korrosionsbeständiger sind (beispielsweise mehr Temperkohle).

[0053] Anstelle von Kohlenstoff kann ein elektrisch leitfähiges Titanoxid als geeigneter Träger mit einem hohen Oberflächenbereich für die zweite Katalysatorzusammensetzung in Betracht gezogen werden. Beispielsweise kann Ti_4O_7 als geeignete getragene zweite Katalysatorzusammensetzung dienen. In diesem Zusammenhang können auch andere Sperrmetalloxide genauso gut in Betracht gezogen werden, wenn sie annehmbare elektrische Leitfähigkeit haben, wenn sie als Träger für die zweite Katalysatorzusammensetzung dienen.

[0054] Die Menge der zweiten Katalysatorzusammensetzung, welche wünschenswerterweise eingebracht wird, hängt von Faktoren wie Brennstoffzellenstapel-Aufbau und Betriebsbedingungen (beispielsweise der bei einer Umpolung zu erwartende Strom), den Kosten etc. ab. Es kann erwartet werden, dass einige empirische Versuche eine optimale Menge für eine bestimmte Anwendung festlegen.

[0055] Die zweite Katalysatorzusammensetzung kann in die Anode auf verschiedene Arten eingebracht werden. Bevorzugt wird sie dort angeordnet, wo Wasser leicht verfügbar ist und so, dass sie erfolgreich mit den anderen Oxidations-Reaktionspartnern konkurrieren kann, welche die Anodenstruktur verschlechtern. Beispielsweise können die ersten und zweiten Katalysatorzusammensetzungen zusammengemischt werden und die Mischung wird auf eine gemeinsame Schicht oder in Schichten auf ein geeignetes Anodensubstrat aufgebracht. Alternativ hierzu kann, wie oben beschrieben, die zweite Katalysatorzusammensetzung auf den gleichen Träger wie die erste Zusammensetzung aufgebracht werden und somit werden die beiden Zusammensetzungen bereits für eine Aufbringung in einer oder mehreren Schichten auf dem Anodensubstrat "gemischt". Weiterhin können anstelle hiervon die beiden Zusammensetzungen in separaten Schichten auf einem Anoden-

substrat aufgebracht werden, so dass eine Zweischicht- oder Mehrschichtanodenstruktur hergestellt wird, wo sich die ersten und zweiten Katalysatorzusammensetzungen in voneinander getrennten Schichten befinden. Dies kann bei gewissen Ausführungsformen vorteilhaft sein.

[0056] Zusammen mit der Förderung einer Elektrolyse während der Umpolung über das Einbringen einer zusätzlichen Katalysatorzusammensetzung können weitere Modifikationen wünschenswerterweise angewendet werden, um die Toleranz gegenüber Spannungsumpolung zu verbessern. Beispielsweise können Abwandlungen hinsichtlich der Zusammensetzung und/oder der Struktur an der Anode sinnvoll sein, um mehr Wasser im Nahbereich des Anodenkatalysators während einer Spannungsumpolung bereit zu stellen oder beizubehalten. Die Verwendung eines Ionomers mit einem höheren Wasseranteil in der Katalysatorschicht wäre ein Beispiel einer Zusammensetzungs-Modifikation, welche zu mehr Wasser im Nahbereich des Anodenkatalysators führt. Eine Toleranz gegenüber Spannungsumpolung kann auch dadurch verbessert werden, indem korrosionsfestere Anodenbauteile verwendet werden (beispielsweise Graphit- oder Titanoxidträger) oder indem die Bauteile gegenüber Korrosion unter Verwendung anderer Verfahren (beispielsweise durch Abdeckung der freiliegenden Bereiche der Träger mit mehr Katalysator, um somit ihre Oberflächen zu schützen) geschützt werden.

[0057] Die nachfolgenden Beispiele zeigen bestimmte Ausführungsformen und Aspekte der Erfindung. Diese Beispiele sind jedoch in keiner Weise einschränkend zu verstehen.

Beispiele

[0058] Eine Reihe von Katalysatorproben wurde bereitete, um die Sauerstoffentwicklungsleistung ex-situ zu ermitteln, um ihre potentielle Fähigkeit, eine Anodentoleranz während Spannungsumpolung in einer Brennstoffzelle zu verbessern, zu vergleichen. Die Katalysatorzusammensetzungen wurden auf Kohlenstoffträgern gemäß nachfolgender Aufstellung zubereitet: Die Katalysatorproben, welche zubereitet wurden, waren:

- C1: Pt/Ru-Legierung, getragen auf Shawinigan-Acetylenruß (von Chevron Chemical Company, Texas, USA), nominell 20 Gew-% Pt/10 Gew-% Ru (Rest Kohlenstoff);
- C2: Pt/Ru-Legierung, getragen auf Ofenruß der Marke Vulcan XC72R (von Cabot Carbon Ltd., South Wirral, UK), nominell 20 Gew-% Pt/10 Gew-% Ru;
- C3: Pt/Ru-Legierung und RuO₂, getragen auf Shawinigan-Acetylenruß, nominell 16 Gew-% Pt/8 Gew-% Ru (als Legierung)/20 Gew-% Ru (als RuO₂);
- C4: Pt/Ru-Legierung und RuO₂, getragen auf Ofenruß der Marke Vulcan XD72R, nominell 16 Gew-% Pt/8 Gew-% Ru (als Legierung)/20 Gew-% Ru (als RuO₂);
- C5: Pt/Ru-Legierung und RuO₂, getragen auf graphitiertem Ofenruß der Marke Vulcan XC72R (graphitiert bei Temperaturen über 2.500°C), nominell 16 Gew-% Pt/8 Gew-% Ru (als Legierung)/20 Gew-% Ru (als RuO₂);
- C6: RuO₂, getragen auf Shawinigan-Acetylenruß, nominell 20 Gew-% Ru (als Oxid), (Rest Kohlenstoff und Sauerstoff);
- C7: IrO₂, getragen auf Shawinigan-Acetylenruß, nominell 20 Gew-% Ir (als Oxid), (Rest Kohlenstoff und Sauerstoff);
- C8: RuO₂/TiO₂, getragen auf Shawinigan-Acetylenruß, nominell Gew-% 20 % Ru (als Oxid) und einem 50 : 50 Atomverhältnis Ru/Ti;
- C9: RuO₂/TiO₂, getragen auf Shawinigan-Acetylenruß, nominell 20 Gew-% Ru (als Oxid) und einem Atomverhältnis 70 : 30 von Ru/Ti;
- C10: RuO₂/TiO₂, getragen auf Shawinigan-Acetylenruß, nominell 20 Gew-% Ru (als Oxid) und einem Atomverhältnis von 90 : 10 von Ru/Ti;
- C11: RuO₂/IrO₂, getragen auf Shawinigan-Acetylenruß, nominell 20 Gew-% Ru (als Oxid) und einem Atomverhältnis 90 : 10 von Ru/Ir;
- C12: IrO₂/TiO₂, getragen auf Shawinigan-Acetylenruß, nominell 20 Gew-% Ir (als Oxid) und einem Atomverhältnis 90 : 10 von Ir/Ti;
- C13: RuO₂, getragen auf Shawinigan-Acetylenruß, nominell 20 Gew-% Ru (als Oxid, Rest Kohlenstoff und Sauerstoff);
- C14: RuO₂, getragen auf Shawinigan-Acetylenruß, nominell 20 Gew-% Ru (als Oxid, Rest Kohlenstoff und Sauerstoff).

[0059] Ausgedrückt in der Korrosionsbeständigkeit der Kohlenstoffträger, so beträgt der Grad der Korrosionsbeständigkeit Vulcan XC72R (graphitisiert) > Shawinigan > Vulcan XC72R. Diese Reihenfolge der Korrosionsbeständigkeit hängt mit der graphitischen Natur der Kohlenstoffträger zusammen. Je graphitischer der Träger ist, umso korrosionsbeständiger ist der Träger. Die graphitische Art von Kohlenstoff wird durch die Kohlenstoff-zwischenschichttrennung d_{0002} ausgedrückt, welche aus Röntgenstrahl-Diffraktogrammen gemessen wird. Synthetischer Graphit (im wesentlichen reiner Graphit) hat einen Abstand von 0,336 nm (3,36 Å) im Vergleich

zu 0,345 nm (3,54 Å) für Vulcan XC72R (graphitisiert), 0,350 nm (3,50 Å) für Shawinigan und 0,364 nm (3,64 Å) für Vulcan XC72R, wobei die höheren Zwischenschichttrennungen die abnehmende graphitische Natur des Kohlenstoffträgers und die abnehmende Korrosionsbeständigkeit wiedergeben. Eine weitere Anzeige für die Korrosionsbeständigkeit der Kohlenstoffträger wird durch den BET-Oberflächenbereich vorgegeben, der unter Verwendung von Stickstoff gemessen wird. Vulcan XC72R hat einen Oberflächenbereich von ungefähr 200 m²/g. Dies steht im Gegensatz zu einem Oberflächenbereich von ungefähr 80 m²/g für Vulcan (graphitisiert). Der viel kleinere Oberflächenbereich als Ergebnis des Graphitisierungsprozesses gibt einen Verlust in der mehr korrodierbaren Mikroporosität in Vulcan XC72R wieder. Die Mikrokorrosität wird allgemein als der Oberflächenbereich definiert, der in den Poren eines Durchmessers kleiner als 2 nm (20 Å) enthalten ist. Shawinigan hat einen Oberflächenbereich von ungefähr 80 m²/g und eine BET-Analyse gibt einen niedrigen Grad an korrodierbarer Mikroporosität wieder, der in diesem Träger vorhanden ist.

[0060] In den Beispielen C1–C5 wurde eine übliche nominale Pt/Ru-Legierung mit einem Atomverhältnis 1 : 1 zunächst auf dem angegebenen Kohlenstoffträger abgeschieden. Dies erfolgte durch Herstellen einer Aufschlammung des Kohlenstoffrußes in demineralisiertem Wasser. Natriumbicarbonat wurde dann hinzugefügt und die Aufschlammung dreißig Minuten lang gekocht. Eine gemischte Lösung mit H₂PtCl₆ und RuCl₃ in einem geeigneten Verhältnis wurde während des Kochvorgangs hinzugefügt. Die Aufschlammung wurde dann abgekühlt, eine Formaldehydlösung wurde hinzugefügt und die Aufschlammung wieder gekocht. Die Aufschlammung wurde dann gefiltert und der Filterrückstand wurde mit demineralisiertem Wasser auf dem Filterbett gewaschen, bis das Filtrat frei von löslichen Chloridionen war (erkannt durch einen Silbernitrat-Standardtest). Der Filterkuchen wurde dann an Luft bei 105°C getrocknet, was von Kohlenstoff getragene nominelle 20%/10% Pt/Ru-Legierungsproben ergab.

[0061] Für die Proben C3–C5 wurde eine RuO₂-Katalysatorzusammensetzung gebildet aus einer vorher zubereiteten kohlenstoffgetragenen Pt/Ru-Katalysatorzusammensetzung. Dies wurde bewerkstelligt durch Herstellen einer Aufschlammung der kohlenstoffgetragenen Pt/Ru-Probe in kochendem demineralisiertem Wasser. Kaliumbicarbonat wurde danach hinzugefügt und dann eine RuCl₃-Lösung in einem geeigneten Verhältnis, wobei weiter gekocht wurde. Die Aufschlammung wurde dann abgekühlt, gefiltert und der Filterkuchen wurde mit demineralisiertem Wasser wie oben gewaschen, bis das Filtrat frei von löslichem Chloridionen war (erkannt durch einen Silbernitrat-Standardtest). Der Filterkuchen wurde dann an Luft im Ofen bei 105°C getrocknet, bis es keine weitere Massenänderung mehr gab. Sodann wurde jede Probe in einen Ofen mit kontrollierter Atmosphäre gebracht und unter Stickstoffatmosphäre bei 350°C über zwei Stunden hinweg erhitzt.

[0062] Die Probe C6 wurde auf gleiche Weise wie C3–C5 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die RuO₂-Katalysatorzusammensetzung direkt auf unkatalysiertem Shawinigan Acetylenruß abgeschieden wurde.

[0063] Bei der Probe C7 wurde eine IrO₂-Katalysatorzusammensetzung auf einem Kohlenstoffträger ausgebildet. Dies wurde bewerkstelligt durch Herstellung einer Aufschlammung des Kohlenrußes in kochendem demineralisiertem Wasser. Nachfolgend wurde Natriumbicarbonat hinzugefügt und dann eine IrCl₃-Lösung in einem geeigneten Verhältnis, wobei weiter gekocht wurde. Die Aufschlammung wurde dann abgekühlt, gefiltert und der Filterkuchen mit demineralisiertem Wasser wie oben beschrieben gewaschen, bis das Filtrat frei von löslichen Chloridionen war (erkannt durch einen Silbernitrat-Standardtest). Der Filterkuchen wurde dann im Ofen bei 105 °C in Luft getrocknet, bis es keine weitere Massenänderung mehr gab. Schließlich wurde die Probe in einen Ofen mit kontrollierter Atmosphäre gebracht und unter Stickstoffatmosphäre vier Stunden lang bei 350°C erhitzt.

[0064] Für die Probe C8 wurde eine Katalysatorzusammensetzung mit einer festen Lösung RuO₂/TiO₂ auf einem Kohlenstoffträger ausgebildet. Dies wurde bewerkstelligt durch Herstellung einer Aufschlammung des Kohlenrußes in kochendem demineralisiertem Wasser. Natriumbicarbonat wurde nachfolgend hinzugefügt, gefolgt von einer gemischten Lösung mit RuCl₃ und TiCl₃ in geeignetem Verhältnis, wobei weiter gekocht wurde. Die Lösung wurde dann abgekühlt, gefiltert und der Filterkuchen mit demineralisiertem Wasser wie oben beschrieben gewaschen, bis das Filtrat frei von löslichen Chloridionen war (wie durch einen Silbernitrat-Standardtest erkannt). Der Filterkuchen wurde dann in einem Ofen bei 105°C in Luft getrocknet, bis es keine weitere Massenänderung mehr gab. Schließlich wurde die Probe in einen Ofen mit gesteuerter Atmosphäre gebracht und unter Stickstoffatmosphäre zwei Stunden lang bei 350°C erhitzt.

[0065] Die Proben C9 und C10 wurden auf ähnliche Weise wie C8 bereit mit der Ausnahme, dass die gemischte Lösung, welche der Aufschlammung hinzugefügt wurde, die geeigneten Verhältnisse von RuCl₃ und TiCl₃ enthielt und die getrockneten Filterkuchen in einem Ofen mit gesteuerter Atmosphäre unter Stickstoffatmosphäre vier Stunden lang bei 350°C erhitzt wurden.

[0066] Für die Probe C11 wurde eine Katalysatorzusammensetzung mit einer festen Lösung von $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$ auf einem Kohlenstoffträger gebildet. Dies wurde bewerkstelligt durch Herstellen einer Aufschlammung von Kohlenstoffruß in kochendem demineralisiertem Wasser. Natriumbicarbonat wurde hinzugefügt, gefolgt von einer gemischten Lösung mit RuCl_3 und IrCl_3 im geeigneten Verhältnis, während weiter gekocht wurde. Die Aufschlammung wurde dann abgekühlt, gefiltert und der Filterkuchen mit demineralisiertem Wasser wie oben beschrieben gewaschen, bis das Filtrat frei von löslichen Chloridionen war (erkannt durch einen Silbernitrat-Standardtest). Der Filterkuchen wurde dann im Ofen bei 105°C in Luft getrocknet, bis es keine weiteren Massenänderungen gab. Schließlich wurde die Probe in einen Ofen mit gesteuerter Atmosphäre gebracht und unter Stickstoffatmosphäre sechs Stunden lang bei 350°C erhitzt.

[0067] Für die Probe C12 wurde eine Katalysatorzusammensetzung mit einer festen Lösung von $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ auf einen Kohlenstoffträger ausgebildet. Dies wurde bewerkstelligt durch Herstellen einer Aufschlammung aus Kohlenstoffruß in kochendem demineralisiertem Wasser. Natriumbicarbonat wurde dann hinzugefügt, gefolgt einer IrCl_3 -Lösung und dann einer TiCl_3 -Lösung in geeignetem Verhältnis, wobei weiter gekocht wurde. Der pH-Wert der Aufschlammung wurde durch die Hinzufügung von weiterem Natriumbicarbonat zwischen 7 und 8 gehalten. Die Aufschlammung wurde dann gekühlt, gefiltert und der Filterkuchen mit demineralisiertem Wasser wie oben beschrieben gewaschen, bis das Filtrat frei von löslichen Chloridionen war (erkannt durch einen Silbernitrat-Standardtest). Der Filterkuchen wurde dann in Luft im Ofen bei 105°C getrocknet, bis es keine weitere Massenänderung gab. Schließlich wurde die Probe in einen Ofen mit gesteuerter Atmosphäre gebracht und unter Stickstoffatmosphäre sechs Stunden lang bei 350°C erhitzt.

[0068] Probe C13 wurde auf gleiche Weise wie C6 bereitet.

[0069] Probe C14 wurde auf gleiche Weise wie C6 bereitet, jedoch mit der Ausnahme, dass der getrocknete Filterkuchen in einem Ofen plaziert wurde und zwei Stunden lang in Luft bei 180°C erhitzt wurde.

[0070] Probe C1 wurde untersucht und es wurde bestimmt, dass sie 19,8 Gew-% Pt und 9,6 Gew-% Ru enthält. Ein Röntgenstrahl-Diffraktionsmuster, welches Cu Ka-Strahlung für diese Probe verwendete, ist in **Fig. 3A** gezeigt. Das Muster zeigt vier Hauptdiffraktionsspitzen für ein einphasiges kristallähnliches Pt-Material mit einer kubischen Gitterstruktur und dem schwach graphitischen Kohlenstoffträger ($2\theta = 26^\circ$). Der flächenzentrierte kubische Gitterparameter für die auf Pt basierenden Spitzen zeigt eine gewisse Einbindung von Ru in das kubische Gitter von Pt. Die Analyse legt nahe, dass nicht das gesamte Ru in die Legierung eingebunden wurde und ein gewisser Anteil von nicht legiertem amorphem wasserhaltigem Rutheniumoxid verblieb. Auf der Grundlage der Analyse der $\{111\}$ und $\{220\}$ Reflektionen wurde die durchschnittliche Kristallgröße der Partikel auf Pt-Basis auf 2,65 nm bestimmt.

[0071] Probe C2 wurde untersucht und es wurde bestimmt, dass sie 19,8 Gew-% Pt und 9,3 Gew-% Ru enthält. Ein Röntgenstrahl-Diffraktionsmuster wurde für diese Probe aufgezeichnet und zeigte, dass die einzige vorhandene kristalline Phase flächenzentriertes kubisches Pt war (Daten nicht gezeigt). Eine Bestimmung der Gitterparameter zeigte eine gewisse Einbindung von Ru in das Pt-Gitter. Die durchschnittliche Kristallgröße des Pt wurde auf 1,9 nm bestimmt.

[0072] Probe C3 wurde ebenfalls untersucht und es wurde bestimmt, dass sie 14,7 Gew-% Pt und 25,5 Gew-% Ru enthält (nominell 15% Pt und 26% Ru unter der Annahme, dass das gesamte Ru aus dem ersten Abscheidungsschritt als metallisches Ru, zusammenlegiert mit Pt, vorhanden war und dass das gesamte Ru, welches im zweiten Abscheidungsschritt hinzugefügt wurde, als RuO_2 vorhanden war. Ein Röntgenstrahl-Diffraktionsmuster für diese Probe ist in **Fig. 3B** gezeigt. Das Muster zeigt Spitzen ähnlich zu denjenigen von **Fig. 3A**, was anzeigt, dass die Phase auf Pt-Basis im wesentlichen unverändert blieb. Zusätzlich wurden nun Spitzen entsprechend einer kristallinen tetragonalen RuO_2 -Phase (Rutil) beobachtet (Hauptspitzen bei 2θ -Winkeln von 28° , 35° und 54°). Die Diffraktionsspitze aufgrund der graphitischen Natur des Kohlenstoffträgers verbleibt als Schulter Spitze bei 26° an der Kante der Haupt- RuO_2 -Diffraktion. Die durchschnittliche Kristallgröße des RuO_2 wurde als 4,8 nm bestimmt. Keine hexagonale metallische Rutheniumphase oder andere zusätzliche Phasen wurden beobachtet. Somit scheint, dass Probe C3 zwei getrennte kristalline Katalysatorphasen enthält.

[0073] Probe C4 wurde untersucht und es wurde bestimmt, dass sie 15,1 Gew-% Pt und 25,0 Gew-% Ru enthält. Ein Röntgenstrahldiffraktionsmuster wurde für diese Probe aufgezeichnet und zeigte das Vorhandensein von sowohl schwach kristallinem flächenzentrierten kubischen Pt als auch tetragonalen RuO_2 (Rutil). Die durchschnittliche Kristallgröße von RuO_2 wurde als 3,7 nm bestimmt.

[0074] Probe C5 wurde untersucht und es wurde bestimmt, dass sie 12,1 Gew-% Pt und 15,7 Gew-% Ru enthält. Ein Röntgenstrahl-Diffraktionsmuster wurde für diese Probe aufgezeichnet und zeigte das Vorhandensein von sowohl schwach kristallinem flächenzentriertem kubischen Pt als auch tetragonalem RuO₂ (Rutil). Die durchschnittliche Kristallgröße des RuO₂ konnte aufgrund von Überlappungen mit Spitzen von kubischem Pt in dem Diffraktionsmuster nicht bestimmt werden.

[0075] Die Proben C6, C13 und C14 wurden untersucht, und es wurde bestimmt, dass sie 17,9 Gew-% bzw. 18,9 Gew-% bzw. 19,0 Gew-% Ru enthalten. Die Proben wurden durch Röntgenstrahl-Diffraktion analysiert, was das Vorhandensein von kristallinem tetragonalem RuO₂ (Rutil) in allen drei Proben zeigte. Die durchschnittliche Kristallgröße des RuO₂ wurde als 3,5, 2,2 und 13,0 nm für C6 bzw. C13 bzw. C14 bestimmt. Keine hexagonale metallische Phase des Rutheniums oder zusätzliche kristalline Phasen wurden beobachtet.

[0076] Die Proben C7 und C12 wurden untersucht und es wurde bestimmt, dass sie 18,6 Gew-% Ir und 16,4 Gew-% Ir bzw. 0,5 Gew-% Ti enthielten. Die Proben wurden durch Röntgenstrahl-Diffraktion analysiert, was eine geringe Menge von flächenzentriertem kubischen Iridiummetall im Fall von C12 zeigte. Keine anderen kristallinen Phasen wurden beobachtet, was anzeigt, dass der Rest der Ir- und Ti-Oxide als amorphe Phasen vorhanden sind.

[0077] Die Proben C8, C9 und C10 wurden untersucht und es wurde bestimmt, dass sie 15,8 Gew-% Ru und 7,8 Gew-% Ti bzw. 17,6 Gew-% Ru und 3,6 Gew-% Ti bzw. 17,4 Gew-% Ru und 1,0 Gew-% Ti enthalten. Die Proben wurden durch Röntgenstrahl-Diffraktion analysiert, welche das Vorhandensein von einer schwach kristallinen tetragonalen Phase in jedem Fall zeigte. Bei C8 zeigte eine Bestimmung des Gitterparameters aus dem Röntgenstrahl-Diffraktionsmustern Identität zu RuO₂, was anzeigt, dass – wenn überhaupt – nur wenig Einbindung von TiO₂ in das RuO₂-Gitter vorlag. Es zeigte sich jedoch keine Anzeige für kristallines TiO₂ in der Probe. Bei C9 zeigte eine Bestimmung des Gitterparameters eine gewisse Einbindung von TiO₂ in das RuO₂-Gitter. Wiederum wurde keine separate kristalline TiO₂-Phase beobachtet. Bei C10 zeigte eine Bestimmung des Gitterparameters Identität mit RuO₂, obgleich bei diesem geringen Anteil von TiO₂ es unwahrscheinlich ist, dass eine Verschiebung des Gitterparameters, verursacht durch das Vorhandensein von TiO₂ im RuO₂-Gitter beobachtbar ist.

[0078] Die Probe C11 wurde untersucht und es wurde bestimmt, dass sie 16,2 Gew-% Ru und 3,2 Gew-% Ir enthielt. Eine Röntgenstrahl-Diffraktionsanalyse zeigte, dass die Probe eine schwachkristalline tetragonale Phase (Rutil) enthielt. Eine Bestimmung des Gitterparameters zeigte eine Ununterscheidbarkeit zu demjenigen von RuO₂ und IrO₂. Da die Gitterparameter von RuO₂ und IrO₂ sehr ähnlich sind, war es nicht möglich, rückzuschließen, ob Ru und Ir als einzige Phase oder als zwei separate Phasen vorhanden waren.

[0079] Die Sauerstoffentwicklungsleistung ex-situ der voranstehenden Katalysatorzusammensetzungen wurde wie nachfolgend ermittelt.

[0080] Tests wurden an einer Elektrode in Form einer sich drehenden Scheibe (RDE) aus glasiertem Kohlenstoff mit einer Drehzahl von 1000 upM in 0,5 M H₂SO₄ bei einer Temperatur von 80°C durchgeführt. Die Testproben wurden hergestellt durch Lösen von 0,020 g des Katalysator-Zusammensetzungs-Pulvers in 2 ml Essigsäure. Eine Mikropipette wurde verwendet, um 2 µl der Lösung auf die RDE aufzubringen. Ein Heißluftgebläse wurde verwendet, um sie zu trocknen. Dann wurden 2 µl einer Lösung von wässrigem Nafion® (10 µg/L von festem Nafion®) von oben her aufgebracht und getrocknet.

[0081] Nachdem die RDE eingebaut und in Drehung versetzt war, wurde in Stickstoffatmosphäre über 40 Zyklen bei 100 mV/s von 0,1 bis 1,0 V ein zyklisches Voltammogramm abgefahren, um Lösung und Oberfläche zu reinigen. Sodann wurde Sauerstoff durch den Elektrolyten für 15 Minuten eingeblasen, wobei nach Ablauf dieser Zeit eine potentiodynamische Sauerstoffentwicklungsabtastung von 0,1 bis 1,5 V mit 5 mV/s gefahren wurde. Nach Reinigung der RDE-Oberfläche wurden die Katalysatorlösung und die Nafion®-Lösungen wieder auf die RDE aufgebracht und der Prozess wiederholt.

[0082] Fig. 4A ist eine Tafel-Darstellung der Sauerstoffentwicklung verschiedener vorbereiteter Katalysatorzusammensetzung. Insgesamt zeigten die RuO₂ enthaltenden Proben C6, C10 und C11 eine bessere Leistung als Probe C1 (übliche getragene Pt/Ru-Katalysatorzusammensetzung), wohingegen die Proben C7 und C12 weniger gut als Probe C1 waren. Es scheint, dass die schlechte Leistung der Proben C7 und C12 aufgrund des IrO₂ verursacht wird, welches sich in einer amorphen Phase befindet (wird später noch erläutert).

[0083] Fig. 4B ist eine Tafeldarstellung der Sauerstoffentwicklung der Proben C13 und C14. Wie in Fig. 4B

gezeigt, ist die Leistung von C14 insbesondere bei niedrigeren Strömen erheblich besser als die Leistung von C13. Der einzige wesentliche Unterschied zwischen den Proben ist die größere Kristallgröße von C14. Es kann vermutet werden, dass die Leistung mit der Kristallgröße der Probe zusammenhängt. Analog kann angenommen werden, dass die relativ schwache Leistung von RuO₂ auf ähnliche Weise zumindest teilweise aufgrund des Fehlens einer unterscheidbaren Kristallstruktur vorliegt.

[0084] Fig. 4C ist eine Tafeldarstellung der Sauerstoffentwicklung der Fig. C6 und Fig. C8–C10 und zeigt den Effekt einer sich ändernden Menge von TiO₂ in den festen Lösung von RuO₂/TiO₂. Wie in Fig. 4B gezeigt, hat die Probe C10 (Atomverhältnis von 90 : 10 Ru/Ti) eine weitaus bessere Leistung gegenüber Probe C6 (RuO₂-Katalysatorzusammensetzung). Probe C9 (Atomverhältnis 70 : 30 Ru/Ti) zeigte vergleichbare Leistung zu Probe C6, wohingegen Probe C7 (Atomverhältnis 50 : 50 Ru/Ti) im Vergleich eine schlechtere Leistung zeigte. Es scheint somit, dass das Anheben des Verhältnisses von Ti in der festen Lösung von RuO₂/TiO₂ über ungefähr 70 : 30 Ru/Ti zu einem Verlust der Sauerstoffentwicklungsleistung gegenüber der RuO₂ Katalysatorzusammensetzung führt.

[0085] Es wurden dann Tests durchgeführt, welche bezüglich einer Zellenumpolungs-Toleranz beim Betrieb der Brennstoffzelle repräsentativer sind, um die Ergebnisse hinsichtlich der ex-situ-Sauerstoffentwicklungsleistung der Katalysatorzusammensetzungsproben mit den Spannungsumpolungstoleranzen in Festpolymerelektrolyt-Brennstoffzellen zu korrelieren.

[0086] Eine Serie von Festpolymer-Brennstoffzellen wurde hergestellt, um zu bestimmen, wie zusätzliches RuO₂, welches auf verschiedene Wege in die Anode eingebracht wird, eine Toleranz während der Spannungsumpolung verbessert. Ein Satz von Anoden wurde dann unter Verwendung einiger der voranstehenden Katalysatorzusammensetzungen in verschiedenen Kombinationen vorbereitet, um Ermittlungen während des Tests der Brennstoffzellen durchzuführen. Bei diesen Anoden wurden die Katalysatorzusammensetzungen in einer oder mehreren separaten Schichten in Form von wässrigen Tinten auf poröse Kohlenstoffsubstrate unter Verwendung eines Siebdruckverfahrens aufgebracht. Die wässrigen Tinten wiesen den Katalysator, ein innenleitfähiges Ionomer und ein Bindemittel auf. Die MEAs (Membranelektrodenanordnungen) für diese Zellen verwendeten eine herkömmliche Kathode mit Platinruß-Katalysator (das heißt ungetragen) auf einem porösen Kohlenstoffsubstrat und eine herkömmliche perfluorinierte Festpolymerelektrolytmembran. Die Katalysatormengen an den Anoden lagen im Bereich von 0,2–0,3 mg Pt/cm².

[0087] Die hergestellten Brennstoffzellen beinhalteten:

- FC1: Anode mit einer einzigen Katalysatorschicht mit der Zusammensetzung C1;
- FC2: Anode mit einer einzigen Katalysatorschicht mit der Zusammensetzung C2;
- FC3: Anode mit einer einzigen Katalysatorschicht mit der Zusammensetzung C3;
- FC4: Anode mit einer einzigen Katalysatorschicht mit der Zusammensetzung C4;
- FC5: Anode mit einer einzigen Katalysatorschicht mit der Zusammensetzung C5;
- FC6: Anode mit einer einzigen Katalysatorschicht mit der Zusammensetzung C6;
- FC2/6: Anode mit zwei Schichten eines Katalysators, nämlich einer unteren Schicht benachbart dem Substrat mit der Zusammensetzung C2 und einer oberen Schicht mit der Zusammensetzung C6;
- FC6/2: Anode mit zwei Schichten von Katalysator, nämlich einer unteren Schicht benachbart dem Substrat mit der Zusammensetzung C6 und einer oberen Schicht mit der Zusammensetzung C2;
- FC2 + 6: Anode mit einer einzigen Katalysatorschicht mit einer Mischung der Zusammensetzungen C2 und C6.

[0088] Jede Zelle wurde vor dem Test der Spannungsumpolung durch normalen Betrieb bei einer Stromdichte von ungefähr 0,5 A/cm² und einer Temperatur von annähernd 75°C konditioniert. Angefeuchteter Wasserstoff wurde als Brennstoff verwendet und angefeuchtete Luft als Oxidationsmittel, beide mit einem Druck von 200 kPa. Die Stöchiometrie der Reaktionspartner (das heißt, das Verhältnis von Reaktionsmittel, das zugeführt wird, zu verbrauchtem Reaktionsmittel bei der Erzeugung von Elektrizität) betrug 1,5 und 2 für die wasserstoff- bzw. sauerstoffenthaltenden Luft-Reaktionspartner. Die Ausgangszellenspannung als Funktion einer Stromdichte (Polarisationsdaten) wurden dann bestimmt. Danach wurde jede Zelle einem Spannungsumpolungstest durch Strömenlassen von angefeuchteten Stickstoff über die Anode (anstelle des Brennstoffs) unterworfen, wobei ein Strom von 10 A durch die Zelle 23 Minuten lang unter Verwendung einer Konstantstromquelle gezwungen wurde, welche über die Brennstoffzelle geschaltet war. (Die Zeitdauer von 23 Minuten wurde auf der Grundlage von Ergebnissen der Zelle FC2 ausgewählt. Diese Zeitperiode war erheblich genug, um gewisse Beschädigungen an der konventionellen Anode zu bewirken, ohne dass sehr starke Beschädigungen bewirkt wurden, welche mit hohen Anstiegen am Anodenpotential einhergehen.) Während der Spannungsumpolung wurde die Zellenspannung über die Zeit aufgezeichnet. Die Erzeugung von CO₂ und O₂-Gasen wurde ebenfalls

mittels Gaschromatographie überwacht und die äquivalenten Ströme, welche verbraucht wurden, um diese Gase zu erzeugen, wurden abhängig von den vorangehenden Reaktionen bei einer Brennstoffmangelbedingung berechnet. Polarisationsdaten für jede Zelle wurden nach den Umpolungen erhalten, um den Effekt einer einzigen Umpolungsepisode auf die Zellenleistung zu bestimmen.

[0089] Sodann wurde jede Zelle einem zweiten Spannungsumpolungstest mit einem Strom von 10 A unterworfen. Dieses Mal wurde jedoch der Umpolungsstrom fünf Mal während der Testdauer unterbrochen, um den Effekt von wiederholten Umpolungen in den Zellen zu beobachten. Nach 5 Minuten Betrieb im Umpolungszustand wurde der Strom zyklusmäßig fünf Mal ein- und ausgeschaltet (20 Sekunden aus und 10 Sekunden ein), wonach der Strom eingeschaltet blieb, bis eine Gesamt-Ein-Zeit von 23 Minuten erreicht war. Dem zweiten Umpolungstest folgend wurden Polarisationsmessungen an jeder Zelle gemacht.

[0090] Fig. 5A zeigt Aufzeichnungen der Spannung gegenüber der Zeit für die Zellen FC1–FC6 während der ersten Spannungsumpolungsdauer. Die Zelle FC3 hat eine ähnliche Anode zur Zelle FC1 mit der Ausnahme, dass die Zelle FC3 eine zusätzlich Anode mit einer einzigen Katalysatorschicht mit der Zusammensetzung RuO_2 enthielt. Die Zelle FC3 arbeitet bei einem etwas niedrigeren Anodenpotential als die Zelle FC1 während der Umpolung (das heißt, mit einer geringeren negativen Zellenspannung). Die Zelle FC4 hat eine ähnliche Anode zur Zelle FC2 mit der Ausnahme, dass die Zelle FC4 zusätzlich RuO_2 enthielt. Die Zelle FC4 arbeitete mit einem erheblich niedrigeren Anodenpotential als die Zelle FC2 während der Umpolung. Nahe dem Ende der Umpolungsdauer stieg das Anodenpotential der Zelle FC2 ganz erheblich an. Zelle FC5 hatte eine ähnliche Anode zur Zelle FC4 mit der Ausnahme, dass der Kohlenstoffträger graphitisiert war. Die Zelle FC5 arbeitete mit einem erheblich niedrigeren Anodenpotential als die Zelle FC4 während der Umpolung.

[0091] Fig. 5B zeigt die Ströme, die bei der Erzeugung von CO_2 verbraucht wurden, gegenüber der Zeit für die Zellen FC1–FC6 während der ersten Umpolungsperiode. Die Zelle FC3 zeigt weniger CO_2 -Produktion über die Zeit hinweg, als die Zelle FC1. Auch zeigt die Zelle FC4 weniger CO_2 -Produktion über die Zeit hinweg, als die FC2. Die Zelle FC5 zeigt weniger CO_2 -Produktion über die Zeit hinweg als Zelle FC4. Die Zelle FC6, welche nur den Elektrolyse-Katalysator RuO_2 enthält, zeigt einen CO_2 -Produktionsgrad etwas größer als die Zelle FC3. (Es sei festzuhalten, dass der durch die Zellen während des Umpolungstestes gezwungene Strom abgeglichen werden kann mit der Summe der Äquivalentströme, welche der Erzeugung von CO_2 und O_2 zugehörig sind. Somit erscheinen die obigen Reaktionsmechanismen übereinstimmend mit den Testergebnissen.)

[0092] Fig. 6A ist eine Darstellung von Spannungen gegenüber der Zeit für die Zellen FC2/6, FC6/2 und FC2 + 6 während der ersten Spannungsumpolungsperiode. Diese Zellen haben eine ähnliche Anode zur FC2 mit der Ausnahme, dass sie zusätzliches RuO_2 entweder in einer anderen Schicht oder in der gleichen Schicht auf einem unterschiedlichen Kohlenstoffträger gemischt haben. Fig. 6B zeigt den verbrauchten Strom und die Erzeugung von CO_2 gegenüber der Zeit für die gleichen Zellen. Diese Zellen arbeiteten mit etwas niedrigeren Anodenpotentialen als die Zelle FC2 und zeigten etwas geringere CO_2 -Produktion über die Zeit hinweg als Zelle FC2.

[0093] Fig. 7 zeigt eine Darstellung der Spannung gegenüber der Zeit während des zweiten Spannungsumpolungstests (mit Ausnahme der Zelle FC6, welche nicht getestet wurde). Hierbei zeigte die Zelle FC3 das geringste Anodenpotential nahe dem Ende des Umpolungstests.

[0094] Die folgende Tabelle fasst die Ergebnisse der Polarisierungstests zusammen. In dieser Tabelle wurden die Spannungen bei einer Stromdichte von 860 mA/cm^2 (800 amps/ft^2) bestimmt.

Brennstoff-zelle #	Spannung vor Umpolungstest(mV)	ΔV (mV vor Test - mV nach 1. Umpolungstest)	ΔV (mV vor Test - mV nach 2. Umpolungstest)
FC1	616	33	149
FC2	594	120	>394*
FC3	521	27	89
FC4	438	23	64
FC5	590	47	50

FC2/6	272	>72	>72*
FC6/2	561	37	88
FC2+6	516	30	87

* Die programmierbare Last war nicht in der Lage, 860 mA/cm^2 (800 amps/ft^2) beizubehalten, wenn die Spannung über der Brennstoffzelle geringer als 200 mV war, so dass die Zellenspannung bei 860 mA/cm^2 (800 amps/ft^2) lediglich als geringer als 200 mV bestimmbar war.

[0095] Die obigen Beispiele zeigen, dass bei einem bestimmten Kohlenstoffträger die Hinzufügung von RuO_2 zu der Anode zu einer Verringerung des Anodenüberpotentials und der Kohlenstoffkorrosion während der Spannungsumpolung führt und auch zu geringerer nachfolgender Leistungsver schlechterung führt (vergleicht man die Zellen FC4 und FC5 mit FC2 und Zelle FC3 mit FC1). Weiterhin können solche Verbesserungen durch Hinzufügen des RuO_2 auf eine Vielzahl von Wegen erhalten werden. Beispielsweise kann das RuO_2 auf einem herkömmlichen kohlenstoffgetragenen Katalysator zur Verwendung in der Anode abgeschieden werden (beispielsweise FC4) oder auf einem anderen Kohlenstoffträger abgeschieden und der Anode in einer separaten Katalysatorschicht hinzugefügt werden (beispielsweise FC6/2) oder der Anode in der gleichen Schicht als der herkömmliche Katalysator hinzugefügt werden (z. B. FC2 + 6).

[0096] Auf der Grundlage der Anodenspannungen und der Kohlenstoffkorrosionen, welche während der ersten Umpolungstests alleine beobachtet wurden, scheint es, dass graphitisierter Vulcan-Ofenruß das Mittel der Wahl für einen umpolungstoleranten Kohlenstoffträger ist, gefolgt von Shawinigan-Acetylenruß und dann unbehandeltem Vulcan-Ofenruß. Es sollte jedoch auch eine Berücksichtigung zusätzlicher Faktoren bei der Auswahl eines bevorzugten Kohlenstoffträgers erfolgen (beispielsweise Effekte bei mehrfachen und/oder anderen Spannungsumpolungsszenarien).

[0097] Eine zweite Serie von Festpolymer-Brennstoffzellen wurde hergestellt, um zu ermitteln, wie das Einbringen verschiedener vorbereiteter Katalysatorzusammensetzung in die Anode die Toleranz während einer Spannungsumpolung in Zellen verbessert, welche mit einem Reformat-Erzeugnis (anstelle von reinem Wasserstoffbrennstoff wie in den vorangehenden Serien) laufen.

[0098] Ein zweiter Satz von Anoden wurde somit unter Verwendung verschiedener Kombinationen von Katalysatorzusammensetzung zur Ermittlung beim Test der Brennstoffzellen vorbereitet. Bei diesen Anoden wurden die Katalysatorzusammensetzungen aufgebracht, indem eine wässrige Tinte mit dem Katalysator, einem innenleitfähigem Ionomer und einem Bindemittel auf poröse Kohlenstoffsubstrate mit einer Gesamt-Pt-Menge von ungefähr $0,1 \text{ mg/cm}^2$ aufgesprüht wurde. Die MEAs (Membranelektrodenanordnungen) für diese Zellen verwendeten eine herkömmliche Kathode mit einem kohlenstoffgetragenen Platinkatalysator auf einem porösen Kohlenstoffsubstrat (Pt, getragen auf Vulcan XC72R; Pt-Menge $\approx 0,7 \text{ mg/cm}^2$) und eine herkömmliche Nafion® perfluorinierte Festpolymermembran.

[0099] Die bereitgestellten Brennstoffzellen enthielten:

- FCR1: Anode mit einer einzelnen Katalysatorschicht mit der Zusammensetzung C1;
- FCR2: Anode mit einer einzelnen Katalysatorschicht mit der Zusammensetzung C2;
- FCR3: Anode mit einer einzelnen Katalysatorschicht mit der Zusammensetzung C3;
- FCR1 + 6: Anode mit einer einzelnen Katalysatorschicht, enthaltend eine Mischung der Zusammensetzungen C1 und C6;
- FCR1/6: Anode mit zwei Schichten von Katalysator, nämlich einer unteren Schicht benachbart dem Substrat mit der Zusammensetzung C1 und einer oberen Schicht mit der Zusammensetzung C6;
- FCR6/1: Anode mit zwei Schichten von Katalysator, nämlich einer unteren Schicht benachbart dem Substrat mit der Zusammensetzung C6 und einer oberen Schicht mit der Zusammensetzung C1;
- FCR2 + 6: Anode mit einer einzelnen Katalysatorschicht mit einer Mischung der Zusammensetzungen C2 und C6;
- FCR1 + 10: Anode mit einer einzelnen Katalysatorschicht mit einer Mischung der Zusammensetzungen C1 und C10;
- FCR1 + 11: Anode mit einer einzelnen Katalysatorschicht mit einer Mischung der Zusammensetzungen C1 und C11;
- FCR1 + 13: Anode mit einer einzelnen Katalysatorschicht mit einer Mischung der Zusammensetzungen C1 und C13;
- FCR1 + 14: Anode mit einer einzelnen Katalysatorschicht mit einer Mischung der Zusammensetzungen C1 und C14.

[0100] Jede Zelle wurde vor dem Spannungsumpolungstest auf eine Weise ähnlich wie bei der voranstehenden Serie von Zellen konditioniert. Nach dem Konditionieren wurden jedoch sämtliche nachfolgenden Tests an dieser zweiten Serie durchgeführt, wobei Brennstoff und Luft mit einem Druck von 160 kPa zugeführt wurde, sowie mit Stöchiometrien von 1,2 bzw. 1,5. Bevor die Zellen den Spannungsumpolungstests unterworfen wurden, wurde die Zellenausgangsspannung als Funktion der Stromdichte (Polarisationsdaten) unter Verwendung eines Reformat-Erzeugnisses anstelle von angefeuchtetem Wasserstoff bestimmt. Hierbei weist das Reformat-Erzeugnis 65% Wasserstoff, 22% CO₂, 13% N₂, 40 Teile pro Million (ppm) CO, gesättigt mit Wasser bei 75°C mit einer Hinzufügung von 4 Volumenprozent Luft (die kleine Menge an Luft wird bereitgestellt, um als Gegenmittel für das CO zu wirken, welches den Anodenkatalysator quasi verseucht).

[0101] Jede Zelle wurde dann der Spannungsumpolungsuntersuchung in drei Schritten unterworfen:

Schritt 1: Ein Strom von 200 mA/cm² wurde 5 Minuten lang durch jede Zelle gezwungen, wobei befeuchteter Stickstoff (anstelle von Brennstoff) über die Anode geführt wurde. Die Zellen konnten sich 15 Minuten lang bei 1 A/cm² während eines Betriebs mit Wasserstoff und Luft erholen.

Schritt 2: Die Zellen wurden Strompulsen von 200 mA/cm² mit einem Betrieb unter Stickstoff und Luft unterworfen. Die Pulstests bestanden aus drei Sätzen von 30 Pulsen (10 Sekunden ein/10 Sekunden aus) mit ähnlichen Erholungsperioden (1 A/cm² unter einem Betrieb mit Wasserstoff und Luft) für 15 Minuten zwischen den Sätzen und dann über Nacht zwischen dem letzten Satz von Pulsen.

Schritt 3: Ein Strom von 200 mA/cm² wurde durch die Zellen gezwungen, bis -2V erreicht waren. Die Polarisations-tests wurden dann an den Zellen unter Verwendung von Reform-Brennstoff wiederholt.

[0102] Ein erster Test wurde durchgeführt unter Verwendung der Zellen FCR3, FCR1 + 6, FCR1/6, FCR6/1, FCR2 + 6 und FCR2, um zu ermitteln, dass sich der Effekt einer verbesserten Spannungsumpolungstoleranz beim Einbringen von RuO₂ in die Anode ergibt. Die folgende Tabelle fasst die Ergebnisse der Polarisations-tests vor und nach den Schritten 2 und 3 bei den Spannungsumpolungstests zusammen. Bei dieser Tabelle wurden die Spannungen bei einer Stromdichte von 800 mA/cm² bestimmt.

Brennstoff-zelle #	Spannung vor Um-polungs-test (mV)	ΔV (mV vor Test - mV nach Schritt 2)	ΔV (mV vor Test - mV nach Schritt 3)
FCR3	504	25	>304*
FCR1+6	518	-6	129
FCR1/6	236	-52	>36*
FCR6/1	556	38	236
FCR2+6	573	184	**
FCR2	544	237**	**

*Die programmierbare Last war nicht in der Lage, 800 mA/cm² aufrecht zu erhalten, wenn die Spannung über die Brennstoffzelle niedriger als 200 mV war und somit war von der Zellenspannung nur bekannt, dass sie bei 800 mA/cm² geringer als 200 mV war.

**Diese Zellen erreichten -2 V während des Schritts 2 des Spannungsumpolungstests, wobei zu diesem Punkt der Spannungsumpolungstest abgebrochen wurde und die Polarisationsdaten ermittelt wurden.

[0103] In Zelle FCR3 wurde das RuO₂ auf dem gleichen Kohlenstoffträger wie der herkömmliche Pt/Ru-Katalysator ausgebildet, wohingegen in Zelle FCR1 + 6 das RuO₂ und die herkömmlichen Pt/Ru-Katalysatoren in unterschiedlichen Chargen auf dem gleichen Kohlenstoffträger ausgebildet und dann die Katalysatoren zusammengemischt wurden. Beide Zellen zeigten ähnliches Verhalten, bevor das Umpolungstesten begann und auch während der ersten beiden Spannungsumpolungs-Testschritte. Obgleich beide Zellen ungefähr über die gleiche Zeitdauer während Stufe 3 betrieben wurden (zum -2V-Spannungsabbruch), verschlechterte sich die Zelle FCR3 erheblich mehr als die Zelle FCR1 + 6.

[0104] Die Zellen FCR1/6 und FCR6/1 hatten separate RuO₂-Katalysatorschichten benachbart der Membran bzw. benachbart dem Anodensubstrat. Die Zelle FCR1/6 zeigte anfänglich eine schlechte Polarisationsleistung, welche sich nach Schritt 2 etwas verbesserte. Die Zelle FCR1/6 war jedoch charakterisiert durch ein ausnehmend langes Elektrolyseplateau während Schritt 3 und erscheint somit als sehr widerstandsfähig gegenüber einer Verschlechterung während der Spannungsumpolung. Andererseits zeigte die Zelle FCR6/1 anfänglich eine gute Polarisationsleistung, jedoch verschlechterte sie sich nach Schritt 3 erheblich.

[0105] Wie in der obigen Tabelle dargestellt, zeigten die Zellen FCR2 (mit auf Vulcan basierendem, kohlenstoffgetragenen Pt/Ru-Katalysator) und FCR2 + 6 (mit einer Mischung aus auf Vulcan basierendem kohlenstoffgetragenen Pt/Ru-Katalysator und auf Shawinigan basierendem kohlenstoffgetragenen RuO₂-Katalysator) anfänglich eine gute Polarisationsleistung. Die Katalysatormischung von Zelle FCR2 + 6 zeigte sich als hilfreich bei der Verringerung einer Verschlechterung, welche mit den Spannungsumpolungstesten einhergeht. Beide Zellen verschlechterten sich jedoch erheblich während des Spannungsumpolungstests auf den Punkt, wo die -2V-Abbruchspannung erreicht wurde, bevor Schritt 3 begonnen werden konnte.

[0106] In diesem ersten Test zeigte die Mischung FCR1 + 6 die besten Polarisierungsergebnisse nach dem Spannungsumpolungstest. Alle Zellen mit hinzugefügten RuO₂ (FCR3, FCR1 + 6, FCR1/6, FCR6/1 und FCR2 + 6) zeigten jedoch verbesserte Spannungsumpolungstoleranz gegenüber Zelle FCR2.

[0107] Ein zweiter Test wurde durchgeführt unter Verwendung der Zellen FCR1, FCR1 + 6, FCR1 + 10 und FCR1 + 11, um den Effekt anderer Oxide, wie Mischungen und/oder feste Lösungen mit RuO₂ in den vorhandenen Anodenstrukturen auf Spannungsumpolungstoleranz zu ermitteln.

[0108] **Fig. 8** zeigt die Spannung gegenüber der Zeit für die Zellen FCR1, FCR1 + 6, FCR1 + 10 und FCR1 + 11 während Schritt 3 des Spannungsumpolungstests. Wie in **Fig. 8** gezeigt, verschlechterte sich Zelle FCR1 (mit einem herkömmlichen kohlenstoffgetragenen Pt/Ru-Katalysator) praktisch unmittelbar (innerhalb von ungefähr 15 Sekunden). FCR1 + 6 zeigte eine erhebliche Verbesserung FCR1, verschlechterte sich jedoch auch innerhalb von 5 Minuten. FCR1 + 10 (mit einer Mischung aus kohlenstoffgetragenen Pt/Ru-Katalysator und kohlenstoffgetragenen RuO₂/TiO₂-Katalysator) zeigte eine sehr starke Verbesserung gegenüber FCR1 und FCR1 + 6 und FCR1 + 11 (mit einer Mischung aus kohlenstoffgetragenen Pt/Ru-Katalysator und kohlenstoffgetragenen RuO₂/IrO₂-Katalysator) zeigte von allen getesteten Zellen die beste Leistung.

[0109] Wie in **Fig. 8** gezeigt, zeigen Katalysatorzusammensetzung mit RuO₂ bemerkenswerte Verbesserungen der Spannungsumpolungstoleranz gegenüber herkömmlichen Pt/Ru-Katalysatorzusammensetzung. Weiterhin zeigten Katalysatorzusammensetzungen mit Mischungen und/oder festen Lösung von RuO₂ mit TiO₂ oder IrO₂ erhebliche Anwächse bei der Spannungsumpolungstoleranz gegenüber RuO₂-Katalysatorzusammensetzungen. Die Ergebnisse legen nahe, dass diese Mischungen/festen Lösungen besser in der Lage sind, einer Deaktivierung zu widerstehen und damit fortfahren, erhebliche Raten von Wasserelektrolyse für viel längere Zeitdauern zu zeigen und somit bevorzugt sein dürften, wenn länger dauernde Umpolungen in Frage stehen.

[0110] Ein dritter Test wurde durchgeführt unter Verwendung der Zellen FCR1 + 6, FCR1 + 13 und FCR1 + 14, um den Effekt der Kristallgröße in den RuO₂-Katalysatorzusammensetzungen auf die Spannungsumpolungstoleranz zu ermitteln.

[0111] **Fig. 9** zeigt die Spannung gegenüber der Zeit für die Zellen FCR1 + 6, FCR1 + 13 und FCR1 + 14 während den Schritten 1 und 2 des Spannungsumpolungstests. Wie in **Fig. 9** gezeigt, zeigten alle untersuchten Zellen während Schritt 1 eine gute anfängliche Polarisationsleistung (zwischen 0 und 1000 Sekunden). FCR1 + 13 (Kristallgröße von RuO₂ 2,2 nm) verschlechterte sich merklich während des Spannungsumpolungstests bis zu dem Punkt, wo die -2V-Abbruchspannung erreicht war, bevor der dritte Satz von Strompulsen abgeschlossen werden konnte. FCR1 + 6 (Kristallgröße von RuO₂ 6,5 nm) zeigte einen merklichen Anstieg der Spannungsumpolungstoleranz im Vergleich zu FCR1 + 13, obgleich eine bestimmte Verschlechterung beobachtet wurde, insbesondere während des dritten Satzes von Strompulsen. FCR1 + 14 (durchschnittliche Kristallgröße von RuO₂ 13,0 nm) zeigte jedoch die beste Spannungsumpolungstoleranz mit keiner merklichen Verschlechterung während der Schritte 2 und 3.

[0112] Wie in **Fig. 9** gezeigt, scheint es, dass es eine Korrelation zwischen der Spannungsumpolungstoleranz und der Kristallgröße von RuO₂ in den RuO₂-Katalysatorzusammensetzungen gibt, wobei die größeren getesteten Kristalle die größten Spannungsumpolungstoleranzen hatten. Diese Daten korrelieren auch mit den ex-situ-Sauerstoffentwicklungsdaten.

[0113] Obgleich die vorliegenden Anoden zur Verwendung in Festpolymerelektrolyt-Brennstoffzellen beschrieben wurden, kann insoweit vorgegriffen werden, dass sie auch anwendbar sind bei anderen Brennstoffzellen. In diesem Zusammenhang bezeichnet "Brennstoffzellen" jegliche Brennstoffzelle mit einer Betriebstemperatur unter ungefähr 52°C. Die vorliegenden Anoden sind für Säureelektrolyt-Brennstoffzellen bevorzugt, was Brennstoffzellen sind, welche einen flüssigen oder festen Säure-Elektrolyten, beispielsweise Phosphorsäure, Festpolymerelektrolyte und direkte Methanol-Brennstoffzellen aufweisen. Die vorliegenden Anoden be-

ziehen sich insbesondere auf Festpolymerelektrolyt-Brennstoffzellen.

Patentansprüche

1. Anode zur Verwendung in einer Festpolymerelektrolyt-Brennstoffzelle mit verbesserter Toleranz gegenüber Spannungsumpolung, wobei die Anode eine erste Katalysatorzusammensetzung zum elektrochemischen Oxidieren eines zur Anode geleiteten Brennstoffes und eine zweite Katalysatorzusammensetzung zum Entwickeln von Sauerstoff aus Wasser aufweist, **dadurch gekennzeichnet**, dass die zweite Katalysatorzusammensetzung ein Metalloxid aufweist, welches ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Edelmetalloxiden, Mischungen von Edelmetalloxiden, festen Lösungen aus Edelmetalloxiden, Mischungen von Edelmetalloxiden und Sperrmetalloxiden (valve metal oxides) und festen Lösungen aus Edelmetalloxiden und Sperrmetalloxiden.
2. Anode nach Anspruch 1, wobei die erste Katalysatorzusammensetzung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Edelmetallen, Übergangsmetallen, Oxiden von Edelmetallen und Übergangsmetallen, Legierungen aus Edelmetallen und Übergangsmetallen und Mischungen aus Edelmetallen und Übergangsmetallen.
3. Anode nach Anspruch 1, wobei die erste Katalysatorzusammensetzung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Edelmetallen, Legierungen aus Edelmetallen, Mischungen aus Edelmetallen, Edelmetallen, welche mit Übergangsmetallen legiert sind, und Mischungen aus Edelmetallen und Übergangsmetalloxiden.
4. Anode nach Anspruch 1, wobei die erste Katalysatorzusammensetzung eine Platin enthaltende Verbindung aufweist, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Platin und einer Legierung aus Platin und Ruthenium.
5. Anode nach Anspruch 1, wobei das Metalloxid ein Edelmetalloxid aufweist, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus RuO_x , IrO_x , und festen Lösungen aus RuO_x und IrO_x , wobei x größer als 1 ist.
6. Anode nach Anspruch 5, wobei x ungefähr 2 beträgt.
7. Anode nach Anspruch 1, wobei das Metalloxid ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus RuO_2 und festen Lösungen aus IrO_2 .
8. Anode nach Anspruch 7, wobei das Metalloxid RuO_2 aufweist.
9. Anode nach Anspruch 7, wobei das Metalloxid eine feste Lösung von RuO_2 und IrO_2 aufweist mit Iridium in einem atomaren Verhältnis von Ruthenium zu Iridium von nicht größer als 90 : 10.
10. Anode nach Anspruch 1, wobei das Metalloxid ein Metalloxid aufweist, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus festen Lösungen von RuO_x und einem Sperrmetalloxid und festen Lösungen von IrO_x und einem Sperrmetalloxid, wobei x größer als 1 ist.
11. Anode nach Anspruch 10, wobei das Metalloxid eine feste Lösung von RuO_2 und einem Sperrmetalloxid aufweist.
12. Anode nach Anspruch 11, wobei das Metalloxid eine feste Lösung von RuO_2 und TiO_2 aufweist.
13. Anode nach Anspruch 11, wobei das Metalloxid eine feste Lösung von RuO_2 und TiO_2 aufweist mit Titan in einem atomaren Verhältnis von Ruthenium zu Titan von nicht größer als 50 : 50.
14. Anode nach Anspruch 11, wobei die feste Lösung Titan in einem atomaren Verhältnis von Ruthenium zu Titan von nicht größer als 70 : 30 aufweist.
15. Anode nach Anspruch 11, wobei die feste Lösung Titan in einem atomaren Verhältnis von Ruthenium zu Titan von nicht größer als 90 : 10 aufweist.
16. Anode nach Anspruch 10, wobei das Metalloxid eine feste Lösung von IrO_2 und TiO_2 aufweist mit Titan in einem atomaren Verhältnis von Iridium zu Titan von nicht größer als 90 : 10.
17. Anode nach Anspruch 1, wobei die erste Katalysatorzusammensetzung eine Platin enthaltende Ver-

bindung aufweist, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Platin und einer Legierung aus Platin und Ruthenium.

18. Anode nach Anspruch 6, wobei die erste Katalysatorzusammensetzung eine Platin enthaltende Verbindung aufweist, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Platin und einer Legierung aus Platin und Ruthenium.

19. Anode nach Anspruch 10, wobei die erste Katalysatorzusammensetzung eine Platin enthaltende Verbindung aufweist, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Platin und einer Legierung aus Platin und Ruthenium.

20. Anode nach Anspruch 12, wobei die erste Katalysatorzusammensetzung eine Platin enthaltende Verbindung aufweist, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Platin und einer Legierung aus Platin und Ruthenium.

21. Anode nach Anspruch 1, wobei die erste Katalysatorzusammensetzung von einem ersten elektrisch leitfähigen partikelförmigen Träger getragen ist.

22. Anode nach Anspruch 21, wobei die erste Katalysatorzusammensetzung von einem ersten Kohlenstoffträger getragen ist.

23. Anode nach Anspruch 1, wobei die zweite Katalysatorzusammensetzung von einem zweiten elektrisch leitfähigen partikelförmigen Träger getragen ist.

24. Anode nach Anspruch 23, wobei die zweite Katalysatorzusammensetzung von einem zweiten Kohlenstoffträger getragen ist.

25. Anode nach Anspruch 1, wobei die ersten und zweiten Katalysatorzusammensetzungen von dem gleichen elektrisch leitfähigen partikelförmigen Kohlenstoffträger getragen sind.

26. Anode nach Anspruch 23, wobei die zweite Katalysatorzusammensetzung von einem Träger aus einem Sperrmetalloxid getragen ist.

27. Anode nach Anspruch 26, wobei der Träger aus einem Sperrmetalloxid ein Titanoxid ist.

28. Anode nach Anspruch 1, wobei die ersten und zweiten Katalysatorzusammensetzungen in einer gemeinsamen Schicht in der Anode aufgenommen sind.

29. Anode nach Anspruch 1, wobei die ersten und zweiten Katalysatorzusammensetzungen in unterschiedlichen Schichten in der Anode aufgenommen sind.

30. Anode nach Anspruch 1, wobei der Brennstoffstrom gasförmigen Wasserstoff aufweist.

31. Verfahren zur Herstellung einer Festpolymerelektrolyt-Brennstoffzelle mit Toleranz gegenüber Spannungsumpolung, wobei die Brennstoffzelle eine Anode, eine Kathode und einen Festpolymerelektrolyten aufweist, wobei die Anode eine erste Katalysatorzusammensetzung zum elektrochemischen Oxidieren eines zur Anode geleiteten Brennstoffs aufweist, wobei das Verfahren aufweist: Einbringen einer zweiten Katalysatorzusammensetzung in die Anode zum Entwickeln von Sauerstoff aus Wasser, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Katalysatorzusammensetzung ein Metalloxyd umfasst, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Edelmetalloxyden, Mischungen von Edelmetalloxyden, festen Lösungen von Edelmetalloxyden, Mischungen von Edelmetalloxyden und Sperrmetalloxyden und festen Lösungen aus Edelmetalloxyden und Sperrmetalloxyden.

32. Verfahren nach Anspruch 31, wobei die zweite Katalysatorzusammensetzung auf einem elektrisch leitfähigen partikelförmigen Träger abgeschieden wird.

33. Verfahren nach Anspruch 32, wobei die zweite Katalysatorzusammensetzung auf einem Kohlenstoffträger abgeschieden wird.

34. Verfahren nach Anspruch 33, wobei die erste Katalysatorzusammensetzung und die zweite Katalysa-

torzusammensetzung auf dem Kohlenstoffträger abgeschieden werden.

35. Verfahren nach Anspruch 31, wobei die Anode ein Substrat aufweist und das Verfahren das Mischen der ersten und zweiten Katalysatorzusammensetzungen und das Aufbringen der Mischung auf das Substrat in einer gemeinsamen Schicht aufweist.

36. Verfahren nach Anspruch 31, wobei die Anode ein Substrat aufweist und das Verfahren das Aufbringen der ersten und zweiten Katalysatorzusammensetzungen auf das Substrat in zwei getrennten einzelnen Schichten aufweist, wodurch eine Zweischichtanode gebildet wird.

37. Membranelektrodenanordnung mit der Anode nach einem der Ansprüche 1–29.

38. Brennstoffzelle mit der Anode nach einem der Ansprüche 1–29.

Es folgen 14 Blatt Zeichnungen

FIG. 1

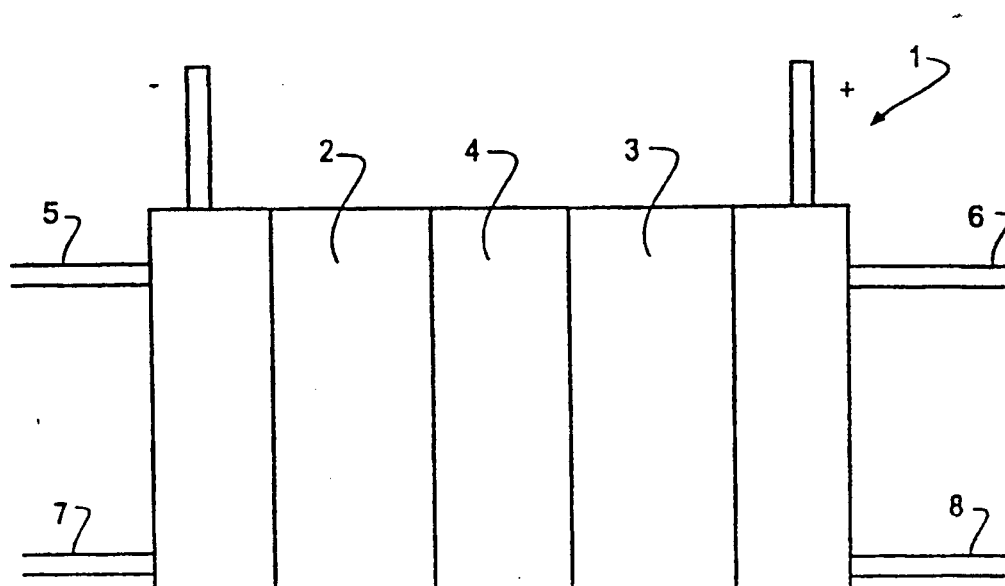


FIG. 2

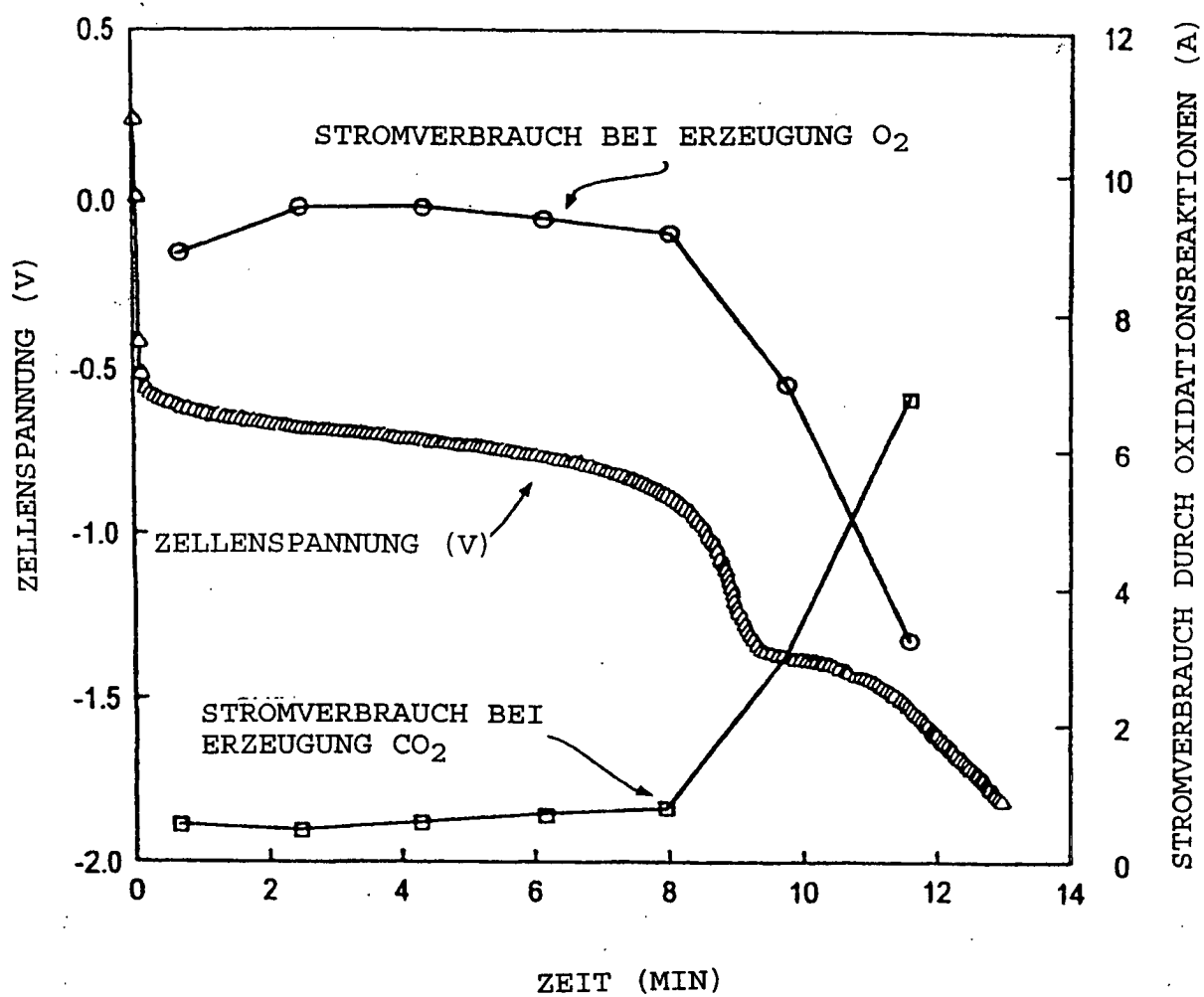


FIG. 3A

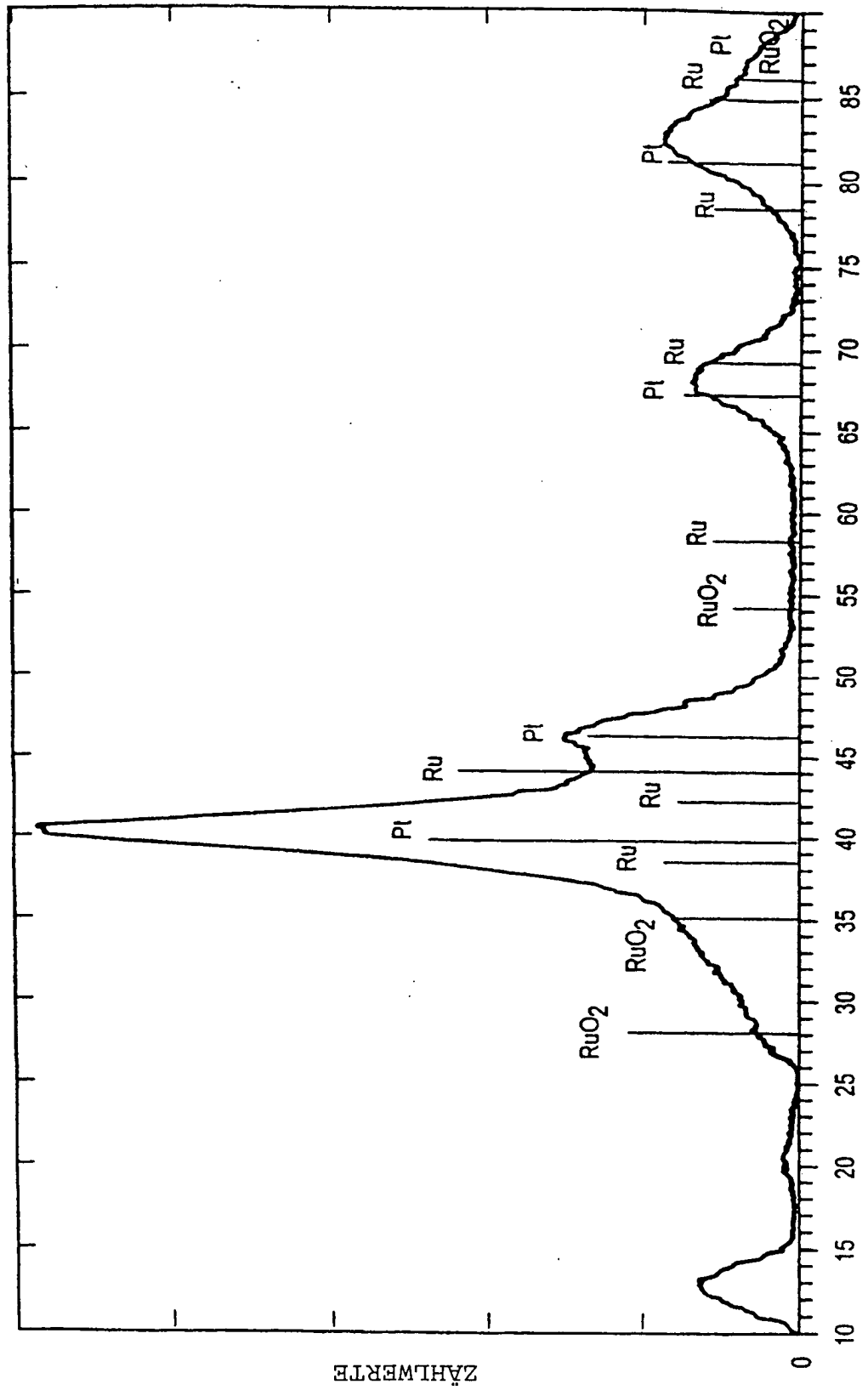


FIG. 3B

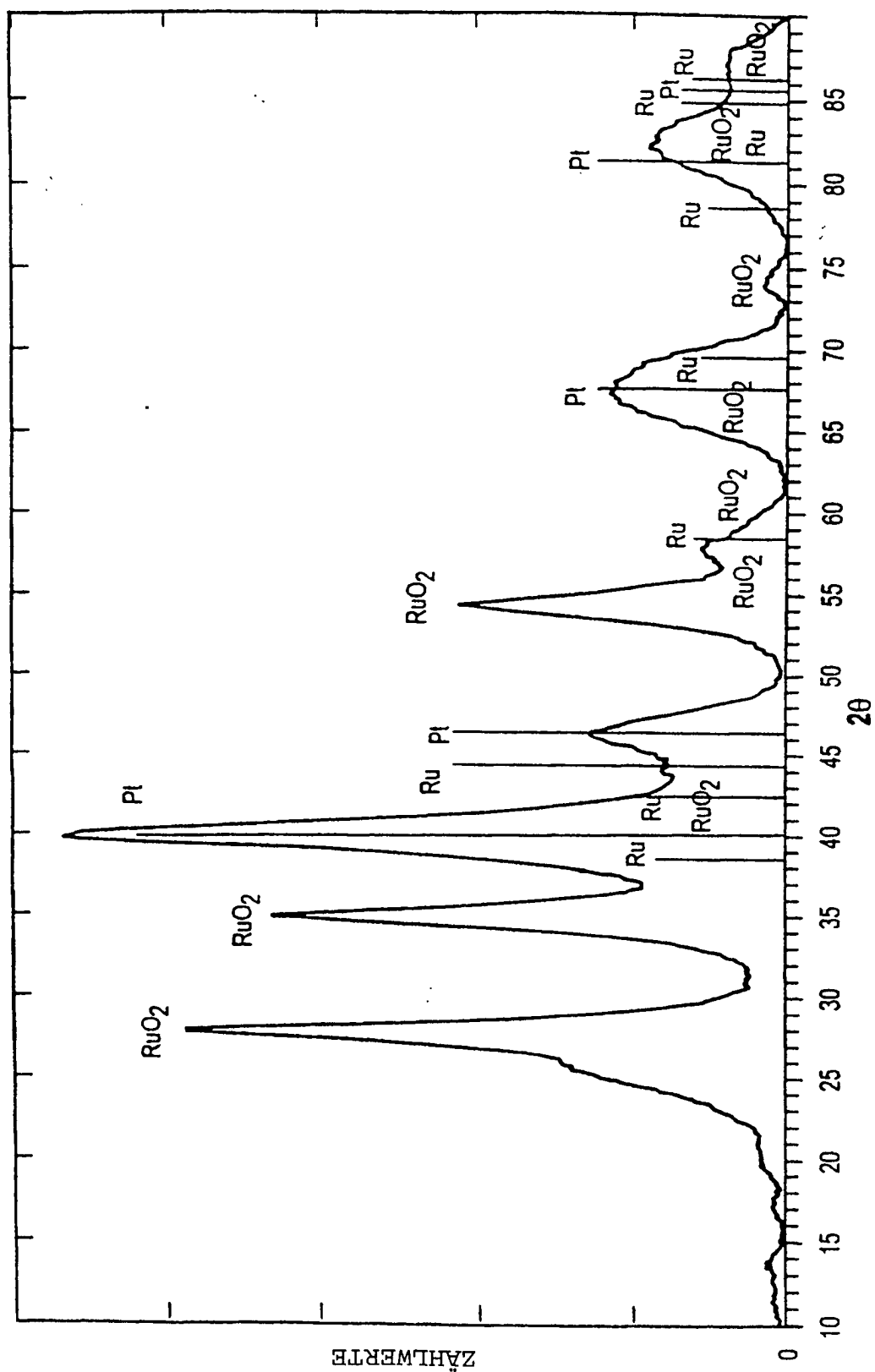


FIG. 4A

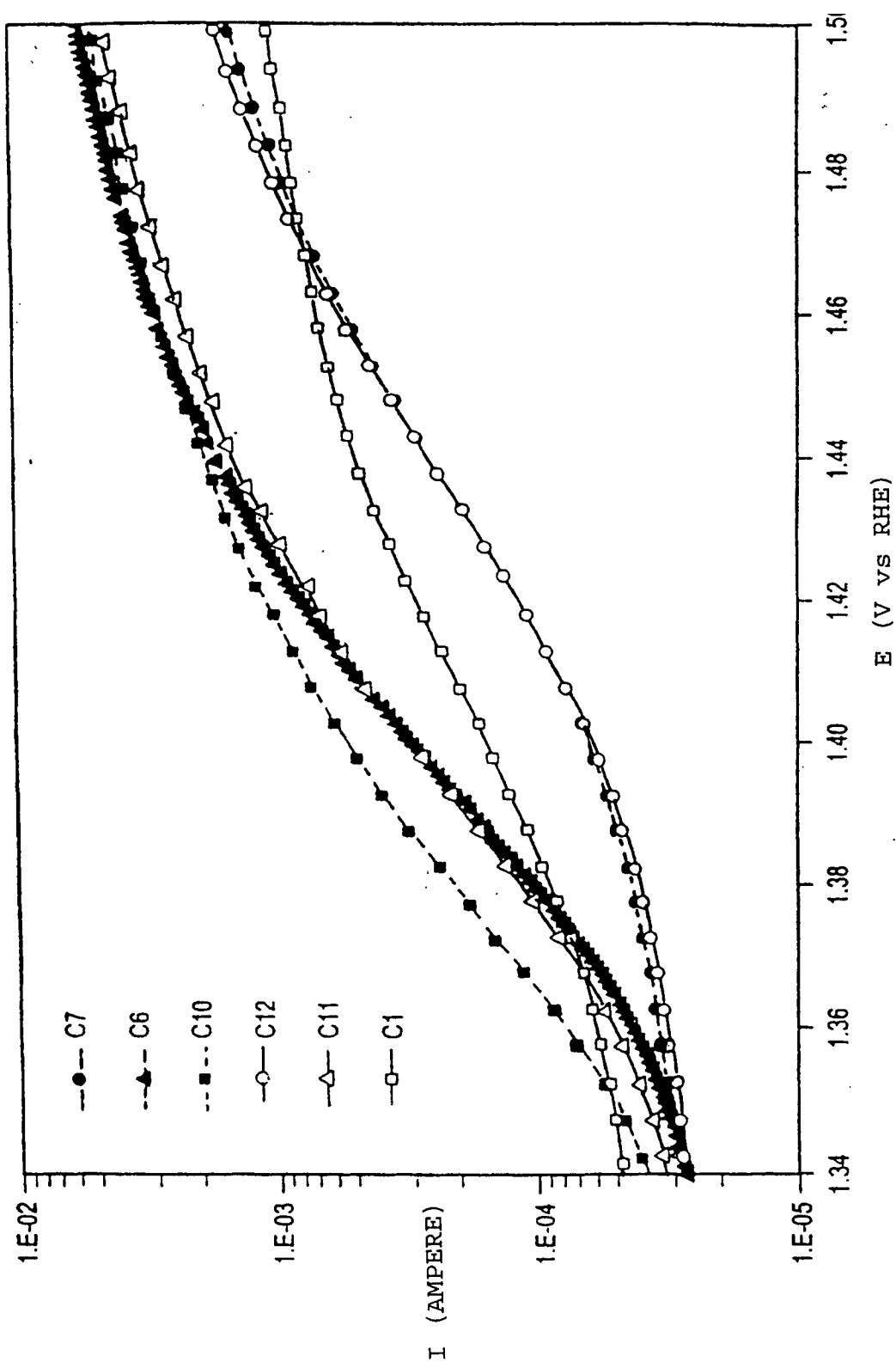


FIG. 4B

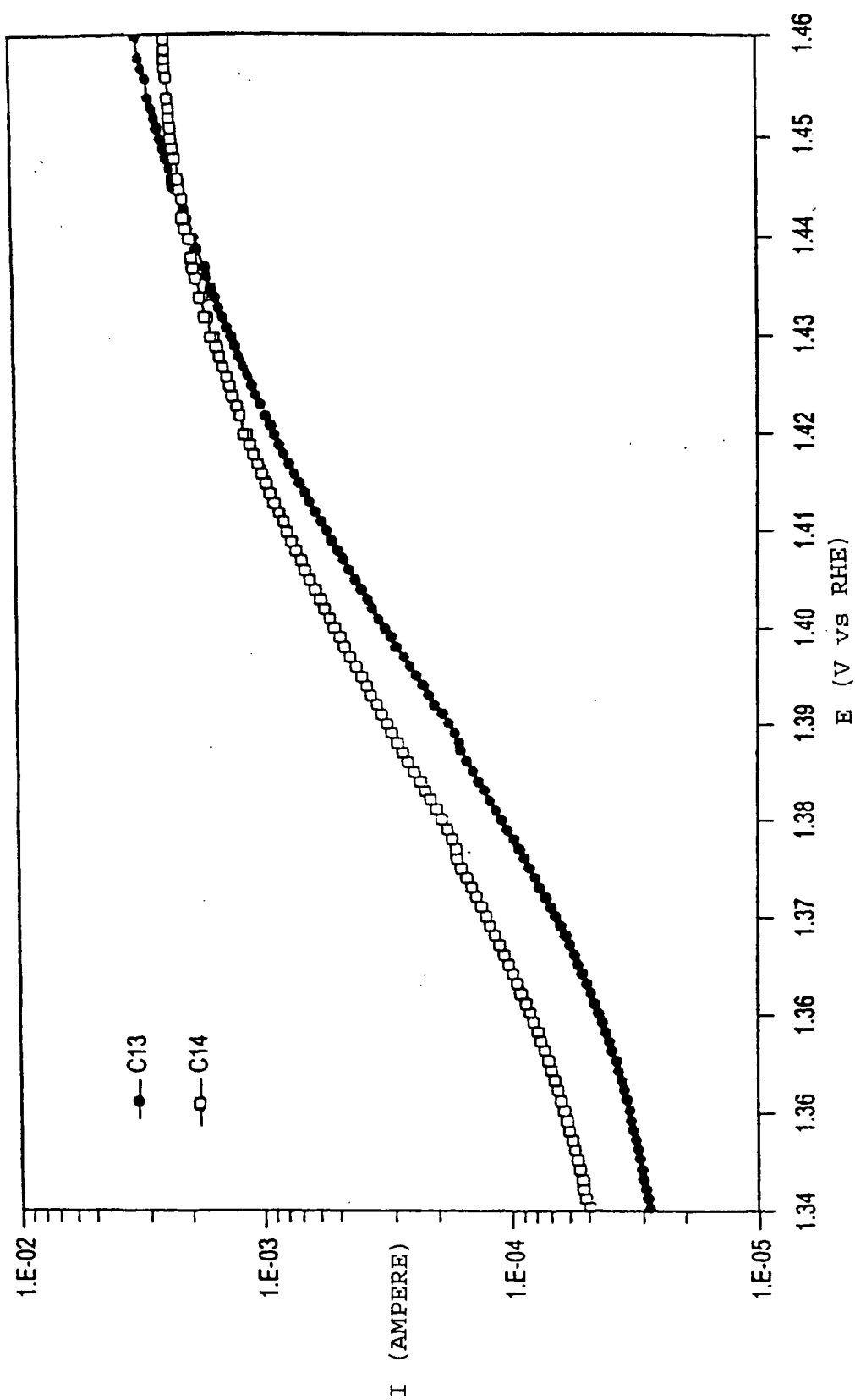


FIG. 4C

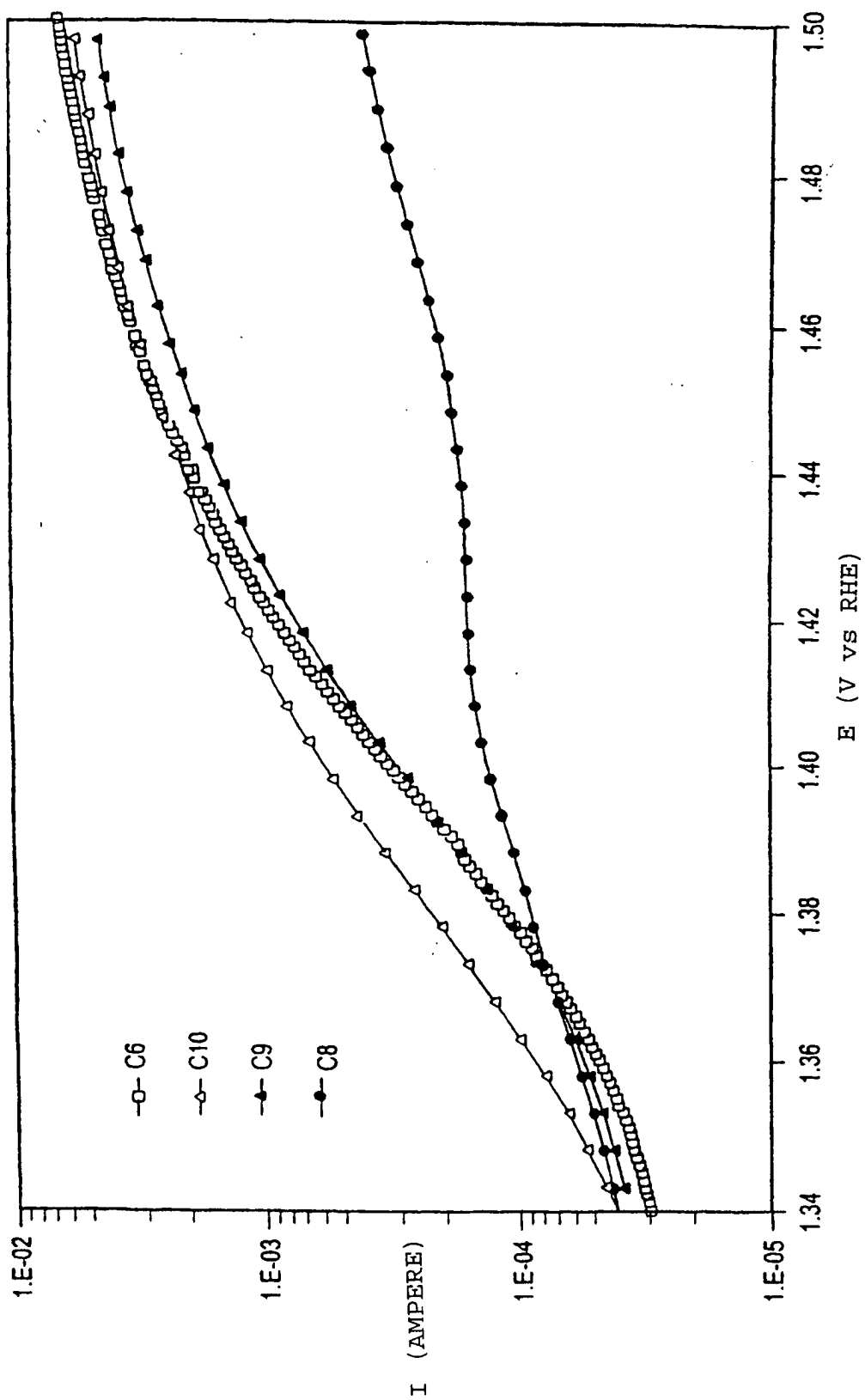


FIG. 5A

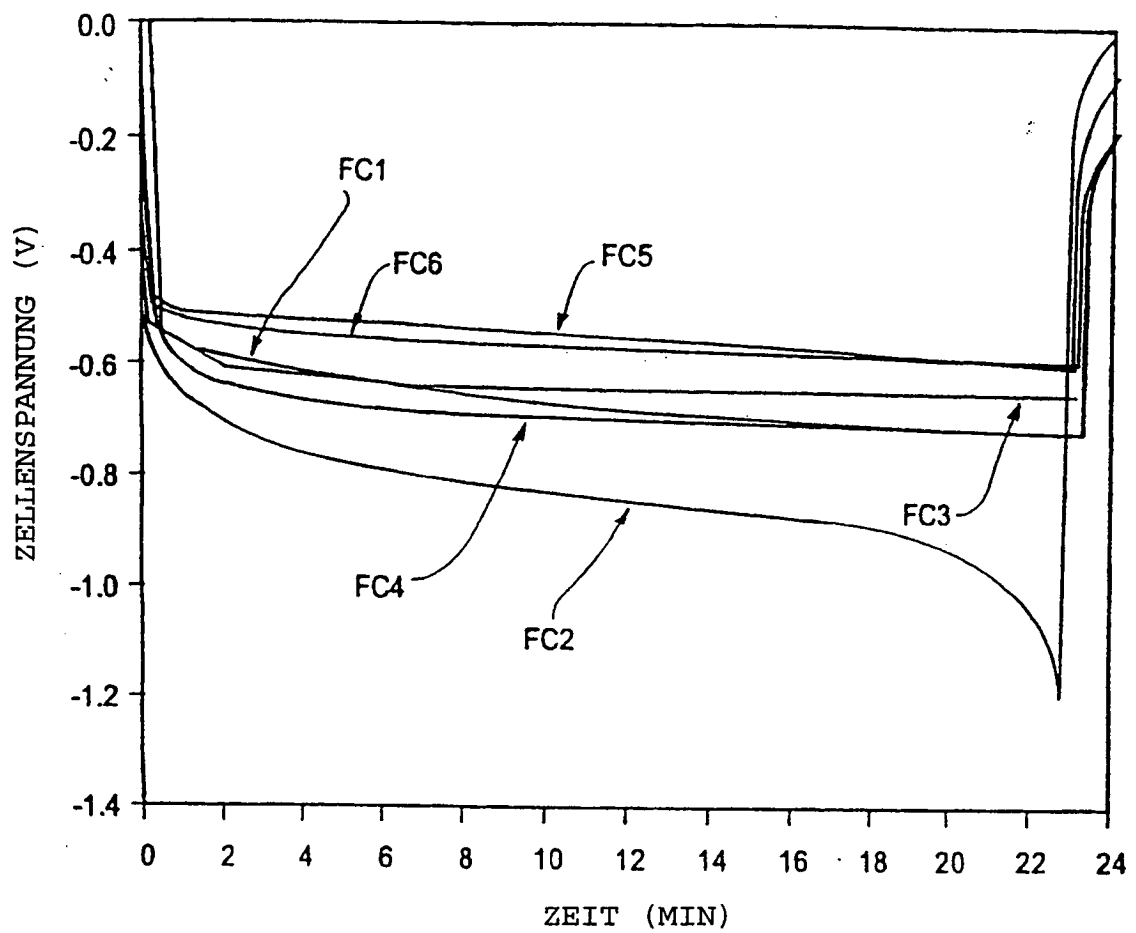


FIG. 5B

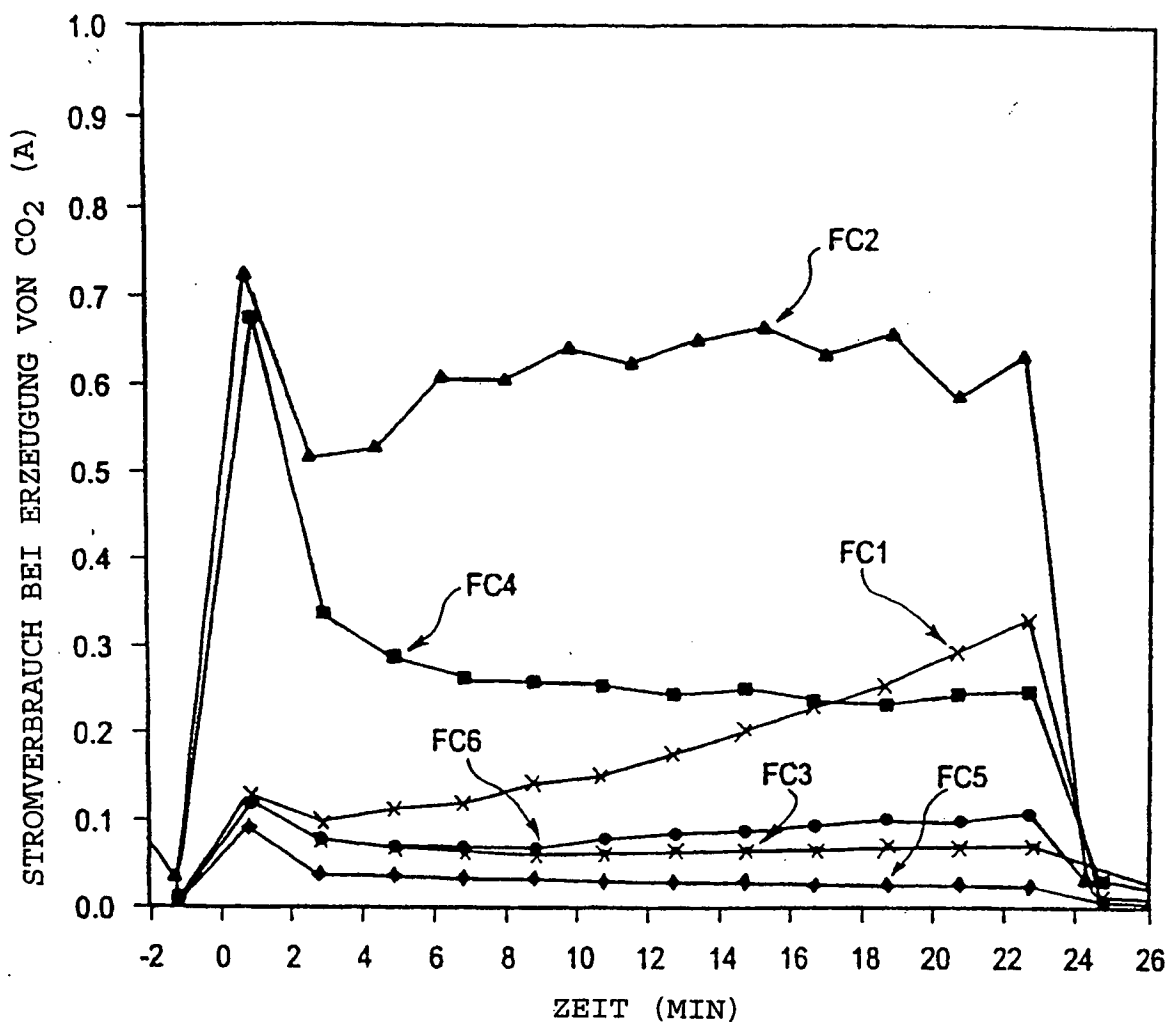


FIG. 6A

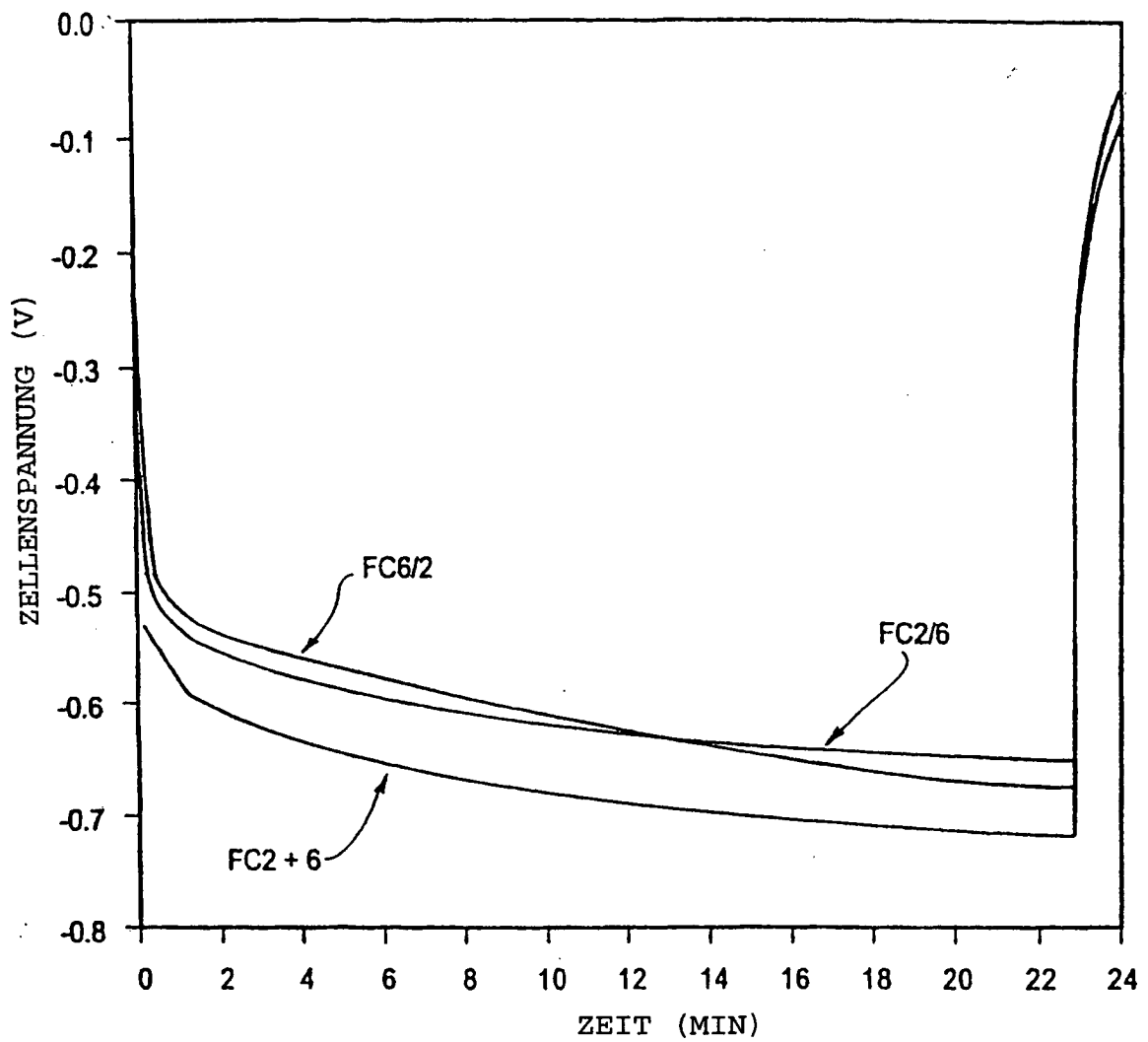


FIG. 6B

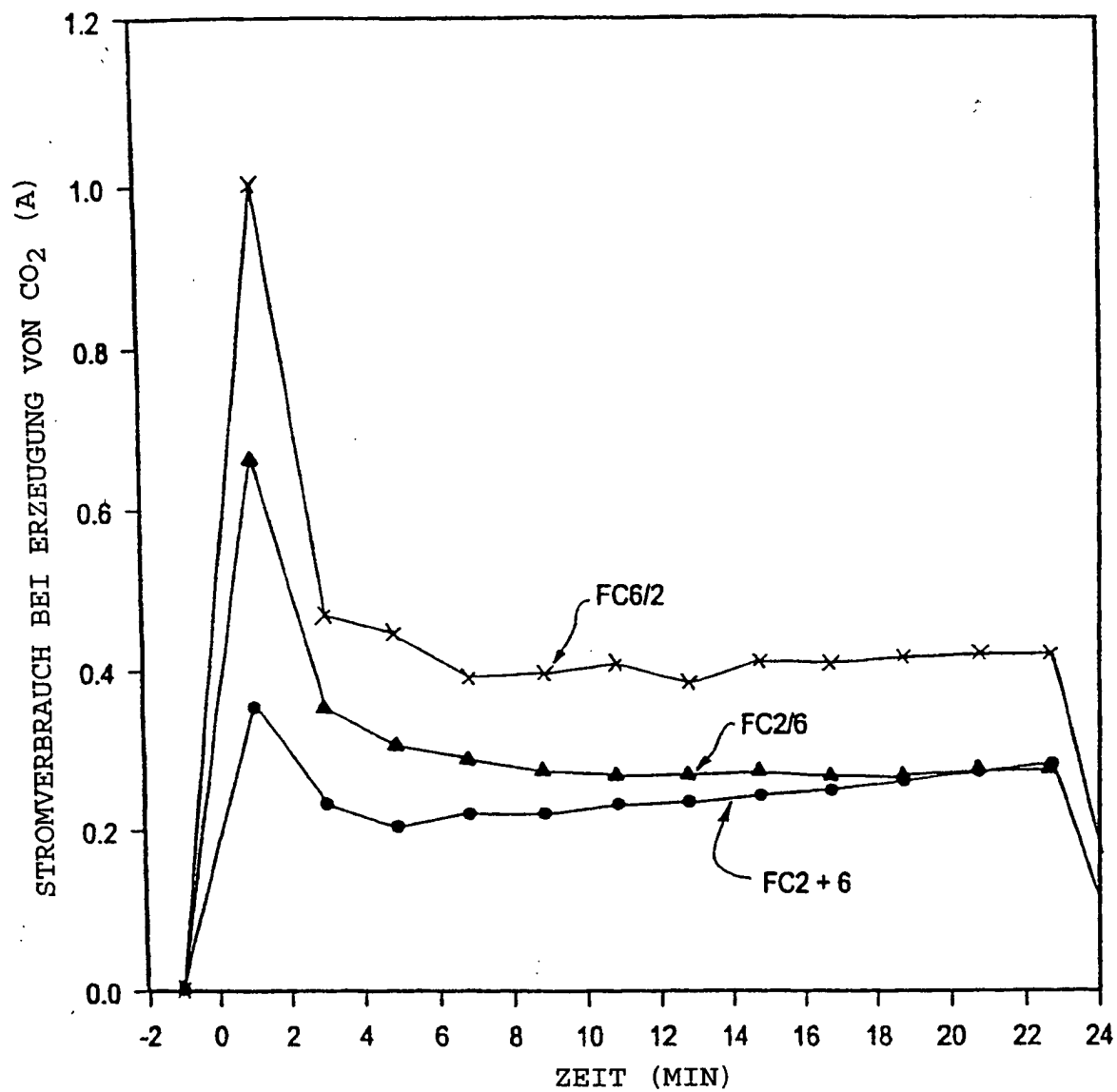


FIG. 7

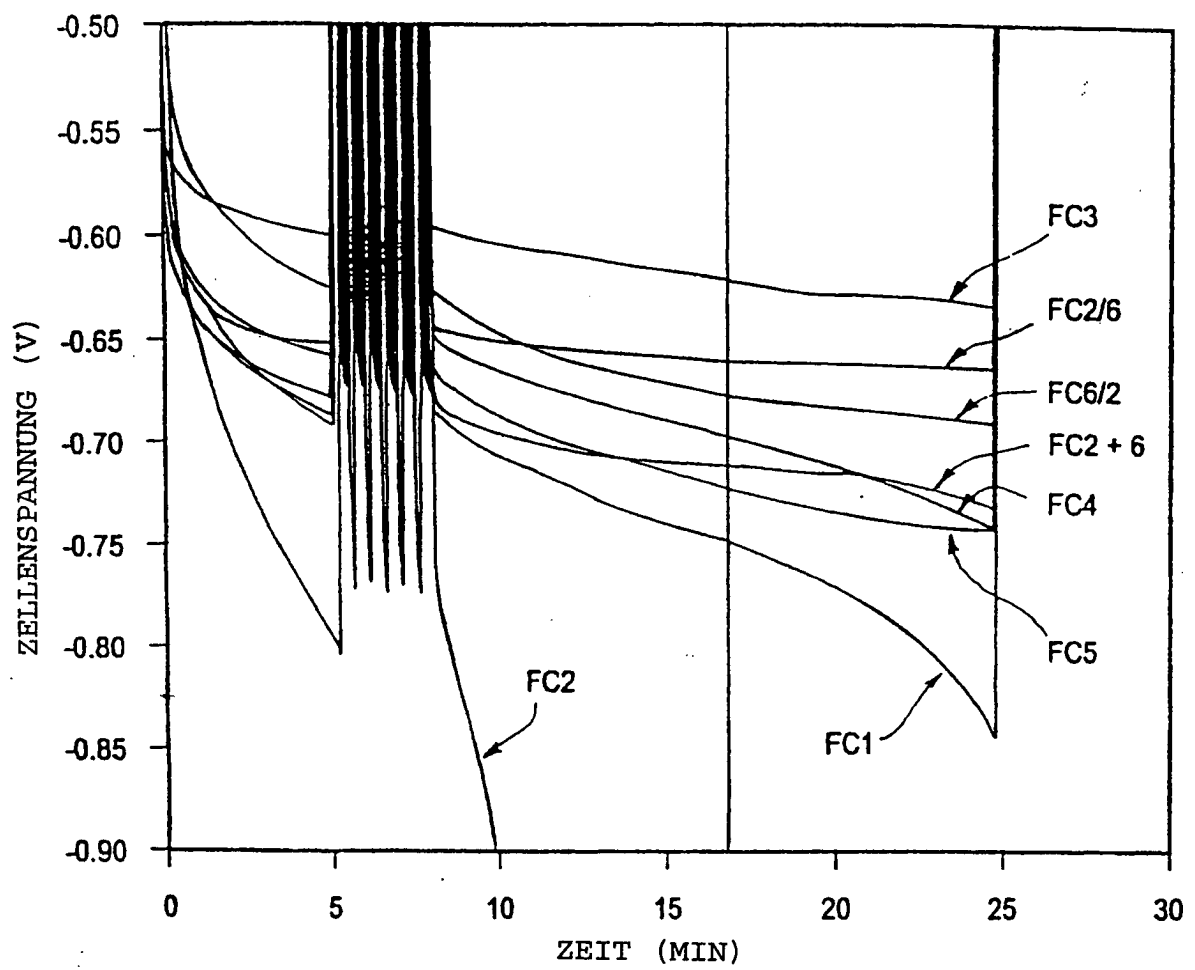


FIG. 8

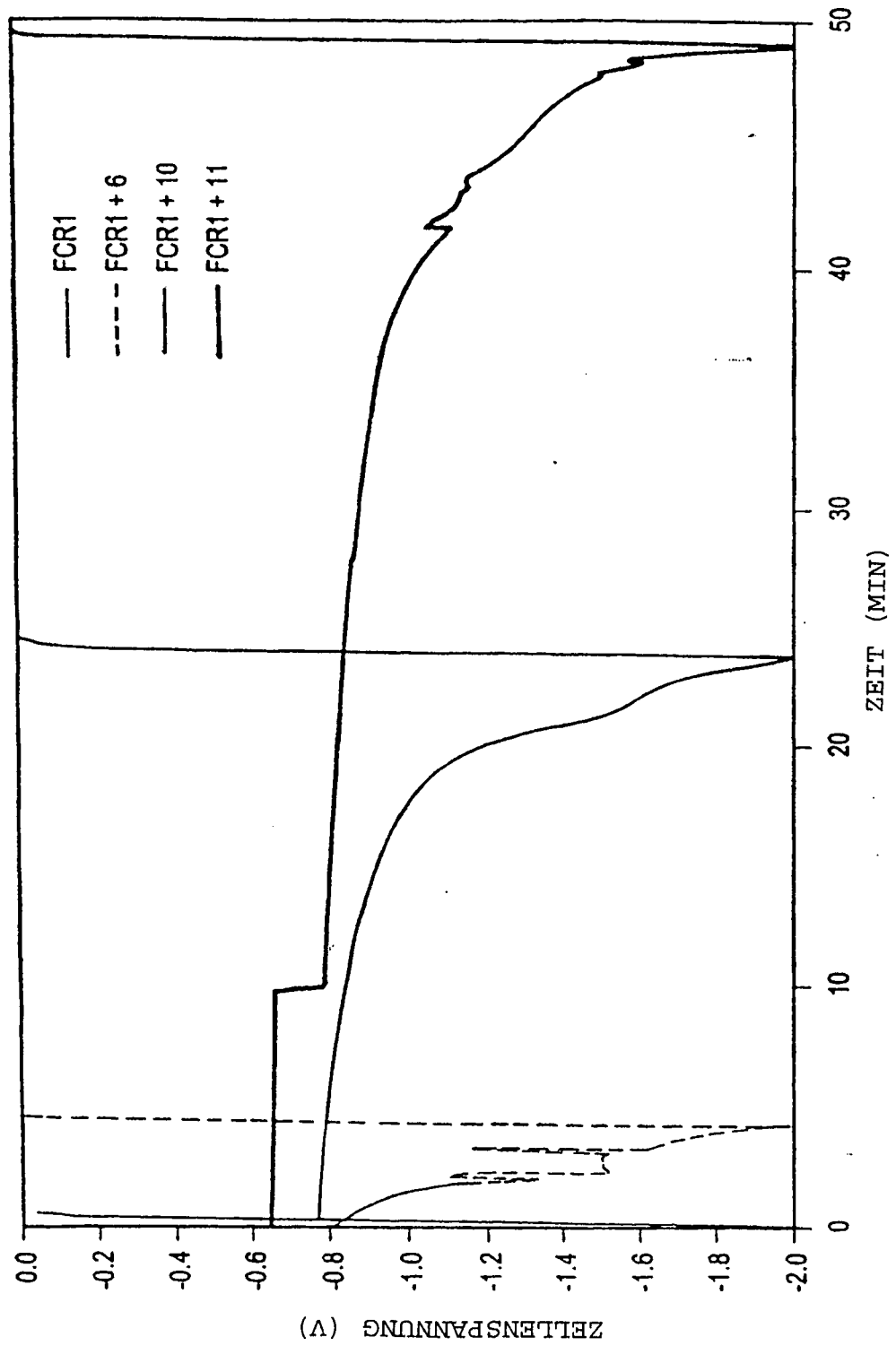


FIG. 9

