PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :
H01M 8/10, 4/86, 4/96, 4/88

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/20358

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 5. Juni 1997 (05.06.97)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/05206

(22) Internationales Anmeldedatum: 26. November 1996 (26.11.96)

(30) Prioritätsdaten:
195 44 323.3 28. November 1995 (28.11.95) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE). MAGNET-MOTOR GMBH [DE/DE]; Postfach 1463, D-82304 Starnberg (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: KOSCHANY, Arthur [DE/DE]; Lindenberg 56, D-82343 Pöcking (DE). SCHWESINGER, Thomas [DE/DE]; Zur Fähre 8, D-94356 Kirchroth (DE). LUCAS, Christian [DE/DE]; Planeggerstrasse 11A, D-82152 Planegg (DE). FRANK, Georg [DE/DE]; Stäudach 164, D-72074 Tübingen (DE). DECKERS, Gregor [DE/DE]; Johannesallee 41, D-65929 Frankfurt (DE). SOCZKA-GUTH, Thomas [DE/DE]; Sophie-Reinheimer-Strasse 12, D-65719 Hofheim (DE). BÖNSEL, Harald [DE/DE]; Hofgasse 4A, D-65529 Waldems (DE). KNAUF, Rüdiger [DE/DE]; Im Obergarten 11, D-65719 Hofheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, CN, JP, KR, MX, PL, RU, SG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: GAS DIFFUSION ELECTRODE FOR POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE FUEL CELLS

(54) Bezeichnung: GASDIFFUSIONSELEKTRODE FÜR POLYMERELEKTROLYTMEMBRAN-BRENNSTOFFZELLEN

(57) Abstract

A particularly inexpensive, homogeneous and porous gas diffusion electrode is produced with at least one electrically conducting water-repellent and gas-permeable gas diffusion layer containing a mechanically stable support material impregnated with at least one electrically conducting material of bulk conductivity equal too or in excess of 10 mS/cm. The gas diffusion electrode can be coated with a catalytically active layer. The claimed electrodes are especially suitable for use in fuel or electrolysis cells.

(57) Zusammenfassung

Es wird eine besonders kostengünstige, homogene und poröse Gasdiffusionselektrode hergestellt, die mindestens eine elektrisch leitfähige, hydrophobe und gasdurchlässige Gasdiffusionslage enthält, welche ein mechanisch stabiles Stützmaterial enthält, das mit mindestens einem elektrisch leitfähigen Material mit einer Bulkleitfähigkeit ≥ 10 mS/cm imprägniert ist. Die Gasdiffusionselektrodekann mit einer katalytisch aktiven Schicht belegt werden. Die erfindungsgemäßen Elektroden eignen sich insbesondere für den Einsatz in Brennstoff- und Elektrolysezellen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MX**	Mexiko
AT	Österreich	**GE**	Georgien	**NE**	Niger
AU	Australien	**GN**	Guinea	**NL**	Niederlande
BB	Barbados	**GR**	Griechenland	**NO**	Norwegen
BE	Belgien	**HU**	Ungarn	**NZ**	Neuseeland
BF	Burkina Faso	**IE**	Irland	**PL**	Polen
BG	Bulgarien	**IT**	Italien	**PT**	Portugal
BJ	Benin	**JP**	Japan	**RO**	Rumänien
BR	Brasilien	**KE**	Kenya	**RU**	Russische Föderation
BY	Belarus	**KG**	Kirgisistan	**SD**	Sudan
CA	Kanada	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**SE**	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	**KR**	Republik Korea	**SG**	Singapur
CG	Kongo	**KZ**	Kasachstan	**SI**	Slowenien
CH	Schweiz	**LI**	Liechtenstein	**SK**	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	**LK**	Sri Lanka	**SN**	Senegal
CM	Kamerun	**LR**	Liberia	**SZ**	Swasiland
CN	China	**LK**	Litauen	**TD**	Tschad
CS	Tschechoslowakei	**LU**	Luxemburg	**TG**	Togo
CZ	Tschechische Republik	**LV**	Lettland	**TJ**	Tadschikistan
DE	Deutschland	**MC**	Monaco	**TT**	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	**MD**	Republik Moldau	**UA**	Ukraine
EE	Estland	**MG**	Madagaskar	**UG**	Uganda
ES	Spanien	**ML**	Mali	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	**MN**	Mongolei	**UZ**	Usbekistan
FR	Frankreich	**MR**	Mauretanien	**VN**	Vietnam
GA	Gabon	**MW**	Malawi		

Beschreibung

Gasdiffusionselektrode für Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen

Die Erfindung betrifft eine Gasdiffusionselektrode sowie ein Verfahren zu deren Herstellung, ein Verfahren zur Beschichtung der Gasdiffusionselektrode mit einer katalytisch aktiven Schicht und deren Verwendung für Brennstoff- und Elektrolysezellen.

In Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen wird eine Gasdiffusionselektrode als Elektrode zwischen Polymerelektrolytmembran und Stromsammlern, z. B. bipolaren Platten, verwendet. Sie hat die Funktion, den in der Membrane erzeugten Strom abzuleiten und muß die Reaktionsgase zur katalytischen Schicht durchdiffundieren lassen. Außerdem sollte die Gasdiffusionselektrode zumindest in der der Membrane zugewandten Schicht wasserabweisend sein, um zu verhindern, daß bei der Reaktion gebildetes Wasser die Poren der Gasdiffusionselektrode flutet und damit den Gastransport zur katalytisch aktiven Schicht blockiert. Für viele Anwendungen, beispielsweise in der Raumfahrt und für die Anwendung in Automobilen, ist es zudem wichtig, daß die zum Aufbau der Zellstapel verwendeten Materialien leicht und platzsparend sind und dabei dennoch eine hohe mechanische Stabilität aufweisen. Stets von Interesse ist eine möglichst kostengünstige Herstellung der Materialien.

Bisher werden für derartige Gasdiffusionselektroden typischerweise Materialien aus graphitisiertem Gewebe oder graphitisierte Papiere, die über eine aufwendige Temperaturbehandlung (bis über 2000°C) hergestellt werden, verwendet (E-Tek, Inc. 1995 Catalogue, E-Tek, Inc. Natick, MA 01760, USA). Die Gasdiffusionselektroden aus graphitisiertem Gewebe lassen Sauerstoff, besonders den Luftsauerstoff unter niedrigem Druck, oft nicht ausreichend gut diffundieren und sind außerdem relativ schwer. Die dichte Struktur ist notwendig, um eine ausreichende mechanische Festigkeit und eine genügend hohe Leitfähigkeit des Gewebes senkrecht zur Faserrichtung zu erhalten. Bei ihrer Herstellung werden hohe Temperaturen und eine exakte Reaktionsführung benötigt, was zu einem

entsprechend hohen Energieverbrauch und hohen Preisen führt.
Die graphitisierten Papiere besitzen den Nachteil, daß sie spröde und nicht flexibel sind und die Porenstruktur dieser Papiere festgelegt ist, und nicht ohne eine Beeinflussung der Leitfähigkeit verändert werden kann.

Ferner bekannt sind Gasdiffusionselektroden, die ein hydrophobes, poröses und für Brennstoffzellen ausreichend elektrisch leitfähiges Stützmaterial, eine nicht-katalytisch aktive Zwischenschicht, die ein elektronenleitendes Material enthält, und eine katalytisch aktive Schicht enthalten (EP-A-0 687 023). Die nicht-katalytisch aktive Zwischenschicht enthält hierbei eine Mischung aus einem elektronenleitenden und protonenleitenden Ionomer. Mit den beschriebenen Gasdiffusionselektroden lassen sich bei einer Platinbeladung von 0,21 mg/cm^2, einem H_2-Duck von 1,25 bar (absolut) und einem Luftdruck von 1,8 bar (absolut) in einer Brennstoffzelle lediglich maximale Leistungen von 200 mW/cm^2 bzw. eine Leistung von 163 mW/cm^2 bei einer Zellspannung von 0,6V erreichen (Beispiel 2, Tabelle).

Aufgabe dieser Erfindung ist es, eine kostengünstig herstellbare aber mechanisch stabile Gasdiffusionselektrode zur Verfügung zu stellen, die Sauerstoff, insbesondere aus der Luft unter geringem Überdruck, gut diffundieren läßt und die außerdem die erforderliche hohe elektrische Leitfähigkeit besitzt, mechanisch stabil und wasserabstoßend ist.

Aufgabe der Erfindung ist es außerdem, ein Verfahren zur Herstellung einer derartigen Gasdiffusionselektrode anzugeben.

Aufgabe der Erfindung ist es auch, ein Verfahren zur Beschichtung einer Gasdiffusionselektrode mit einer katalytisch aktiven Schicht bereitzustellen und die Verwendung der erfindungsgemäßen Gasdiffusionselektroden in Brennstoff- und Elektrolysezellen aufzuzeigen.

Diese Aufgaben werden gelöst durch die Gasdiffusionselektrode gemäß Anspruch 1, das Verfahren zur Herstellung einer Gasdiffusionselektrode gemäß Anspruch 16, das Verfahren zur Beschichtung einer Gasdiffusionselektrode gemäß Anspruch 24 und die Verwendung der Gasdiffusionselektroden gemäß Anspruch

30. Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in den entsprechenden Unteransprüchen angegeben.

Abbildung 1 zeigt eine erfindungsgemäße Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle.

Die Gasdiffusionselektroden gemäß der Erfindung eignen sich für Brennstoffzellen, insbesondere Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen, und Polymerelektolytmembran-Elektrolysezellen. In Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen können die erfindungsgemäßen Gasdiffusionselektroden sowohl als Anode als auch als Kathode verwendet werden. Mit besonderem Vorteil können die erfindungsgemäßen Gasdiffusionselektroden in Polymerelektrolyt-membran-Brennstoffzellen verwendet werden, die als Brenngas Wasserstoff und als Oxidationsmittel Luft verwenden und die bei niedrigem Druck von weniger als 0,5 bar über Umgebungsdruck, bevorzugt weniger als 0,1 bar über Umgebungsdruck betrieben werden.

Die erfindungsgemäße Gasdiffusionselektrode enthält mindestens eine Gasdiffusionslage, die ein mechanisch stabiles Stützmaterial enthält, welches mit mindestens einem elektrisch leitfähigen Material mit einer Bulkleitfähigkeit $\geq$ 10 mS/cm imprägniert ist, d.h. daß die Poren (Zwischenräume zwischen den Fasern) des Stützmaterials im wesentlichen homogen mit dem elektrisch leitfähigem Material gefüllt sind.
In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Gasdiffusionselektrode ein bis vier Gasdiffusionslagen.

Als Ausgangsmaterial für die erfindungsgemäßen Gasdiffusionselektroden werden sehr leichte, nicht notwendigerweise elektrisch leitfähige aber mechanisch stabile Stützmaterialien, die Fasern z.B in Form von Vliesen, Papieren oder Geweben enthalten verwendet. Vorzugsweise enthält das Stützmaterial Kohlefasern, Glasfasern oder Fasern enthaltend organische Polymere, beispielsweise Polypropylen, Polyester (Polyethylentherephtalat), Polyphenylensulfid oder Polyetherketone, um nur einige zu nennen. Besonders gut geeignet sind dabei Materialien mit einem Flächengewicht < 150 g/m², vorzugsweise mit einem Flächengewicht im Bereich von 10 bis 100 g/ m². Bei Verwendung von

Kohlenstoffmaterialien als Stützmaterialien eignen sich insbesondere Vliese aus carbonisierten oder graphitisierten Fasern mit Flächengewichten im bevorzugten Bereich. Die Verwendung solcher Materialien bieten zwei Vorteile: Erstens sind sie sehr leicht und zweitens haben sie eine hohe offene Porosität. Die offene Porosität der bevorzugt verwendeten Stützmaterialien liegt im Bereich von 20 bis 99,9%, bevorzugt 40 bis 99 % liegt, so daß sie sehr einfach mit anderen Materialien gefüllt werden können und somit die Porosität, Leitfähigkeit und die Hydrophobizität der fertigen Gasdiffusionslage durch die Füllmaterialien gezielt eingestellt werden kann und zwar über die gesamte Dicke der Gasdiffusionslage.

Zur Herstellung einer Gasdiffusionselektrode enthaltend mindestens eine leitfähige, hydrophobe und gasdurchlässige Gasdiffusionslage gemäß der Erfindung wird zunächst aus einem elektrisch leitfähiges Material, vorzugsweise in Pulverform, welches z.B Kohlenstoff (z.B. als Ruß) oder auch ein Metall enthält, das keine oder nur eine sehr geringe Löslichkeit in Wasser und eine geringe Oxidationsempfindlichkeit aufweist, wie z.B. Ti, Au, Pt, Pd, Ag, Ni und mindestens einer Flüssigkeit (z.B. Wasser oder niedrige (C_1-C_4-) Alkohole) eine Suspension hergestellt. Die elektrische Bulkleitfähigkeit der verwendeten elektrisch leitfähigen Materialien ist insbesondere $\geq$ 10 mS/cm^2, vorzugsweise $\geq$ 100 mS/cm^2. Die Partikelgröße liegt insbesondere im Bereich von 10 nm bis 0,1 mm bevorzugt im Berich von 50 nm bis 0,05 mm. Auch kann es sich als vorteilhaft erweisen, Mischungen von verschiedenen leitfähigen Pulvern oder Pulver von Legierungen aus leitfähigen Materialien wie z.B. Edelstahl, einzusetzen.

Zur Herabsetzung der Oberflächenspannung können Materialien (Zusätze oder Detergentien) wie z. B. niedere Alkohole beigegeben werden. Derartige Zusätze verbessern die Herstellbarkeit der Suspension, da sie eine bessere Benetzbarkeit des elektrisch leitfähigen Materials,z.B. des Rußes oder des Metallpulvers und damit eine bessere Mischbarkeit mit der Suspensionsflüssigkeit bewirken. Diese Suspension, gegebenenfalls auch mehrere solcher Suspensionen, wird intensiv gemischt mit mindestens einer Suspension oder Lösung aus einem Bindermaterial, z.B. temperaturstabile Polymere wie z.B. perfluorierte Polymere (fluorierte Ethylen-Propylen-Copolymere oder Polytetrafluorethylen), Polyetherketone, Polyethersulfone, Polysulfone, Polybenzimidazole, Polyphenylensulfide, Polyimid,

Polyamid oder Polyphenylenoxide in mindestens einer Flüssigkeit, insbesondere Wasser, N-Methylpyrrolidon, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid. Die inhärente Viskosität der Suspension (elektrisch leitfähiges Material, Bindermaterial und Lösemittel) liegt vorzugsweise im Bereich von 5-0,01 dl/g, insbesondere im Bereich von 2-0,05 dl/g.

In Abhängigkeit von der gewünschten Hydrophobizität der Gasdiffusionslage können auch mehrere der Binder gemischt eingesetzt werden, z.B. zusätzliche Verwendung von perfluorierten Polymeren in Verbindung mit einem nichtfluorierten Binder. Die Bindermaterialien und das elektrisch leitfähige Material werden dabei bevorzugt im Massenverhältnis 1:100 bis 100:1, besonders bevorzugt im Bereich von 1: 50 bis 50 : 1 eingesetzt.

Die vorstehend genannten Stützmaterialien werden mit der Suspensionsmischung durchdringend getränkt bzw. die Mischung wird auf das Stützmaterial gleichmäßig aufgetragen, so daß das Stützmaterial im wesentlichen homogen imprägniert wird. Anschließend wird der so hergestellte Gasdiffusionslagen-Grünling getrocknet, wobei sich die zur Trocknung erforderlichen Temperaturen nach der Art der verwendeten Flüssigkeiten und der verwendeten Stütz- und Bindematerialien richten. In der Regel ist das Trocknen bei höheren Temperaturen als Raumtemperatur vorteilhaft, z. B. bei Temperaturen oberhalb 80 °C, wobei die Trocknung entweder an der Luft oder unter Inertgas geschehen kann. Das Imprägnieren und Trocknen des Stützmaterials kann dabei ein- oder mehrmals wiederholt werden. Das so imprägnierte Stützmaterial wird schließlich bei einer Temperatur von mindestens 200 °C gesintert, um einen innigen Verbund des Stützmaterials mit dem elektrisch leitfähigen Material, aber auch des leitfähigen Materials in sich zu erhalten. Die Sinterung kann ebenfalls an der Luft oder unter Inertgas erfolgen. Je nach Stabilität der verwendeten Materialien wird bevorzugt bei Temperaturen oberhalb 300 °C gesintert. Das Verhältnis des Flächengewichts der fertigen Gasdiffusionslage zum eingesetzten Stützmaterial liegt im Bereich von 1,05 bis 50, bevorzugt im Bereich von 1,2 bis 20.

Die so erhaltene Gasdiffusionslage ist besonders homogen, porös und dennoch mechanisch sehr stabil. Dies wird durch die Trennung der Funktionen mechanische Stabilität durch die Stützmaterialien und der Funktion Leitfähigkeit

durch die Imprägnierung mit den leitfähigen Materialien erreicht. Die Gasdiffusionslage weist aufgrund der einstellbaren Porosität eine geringere Diffusionshemmung gegenüber den benötigten Gasen, insbesondere dem Sauerstoff aus der Luft auf, als die üblicherweise graphitisierten Gewebe oder Papiere. Aufgrund des durch den Sinterschritt erzielten innigen Verbundes des Stützmaterials mit dem leitfähigen Materials ist auch die Leitfähigkeit der erfindungsgemäßen Gasdiffusionslage mit der von graphitisierten Geweben oder Papieren vergleichbar und ausreichend für die Anwendung in Brennstoffzellen oder Elektrolysezellen. Durch Zugabe eines Hydrophobierungsmittels (z.B. fluorierte Polymere, wie Polytetrafluorethylen oder fluorierte Ethylen-Propylen-Copolymere) in die Suspension mit dem leitfähigen Material kann eine sehr gleichmäßige Hydrophobierung über den Querschnitt der Gasdiffusionslage erreicht werden. Dies führt zu einem verbesserten Transport des Produktwassers in einer Brennstoffzelle aus der Gasdiffusionslage und somit der Gasdiffusionselektrode heraus und damit zu einer weiteren Verbesserung des Gastransportes insbesondere für den Sauerstoff aus der Luft.

Zur Herstellung der fertigen Gasdiffusionelektrode können nun eine oder mehrere Lagen, bevorzugt eine bis vier Lagen der beschriebenen Gasdiffusionslagen eingesetzt werden. Werden mehr als eine Lage verwendet, ist es zweckmäßig diese Schichten durch einen Preß- oder Laminierschritt bevorzugt bei höherer Temperatur miteinander innig zu verbinden.

Die wie vorstehend beschrieben hergestellte Gasdiffusionselektrode kann nun z.B. in einer Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle eingesetzt werden. Da die oben beschriebene Elektrode keine katalytisch aktive Schicht enthält, kann sie einerseits in Verbindung mit einer katalysatorbeschichteten Membran verwendet werden. Alternativ kann jedoch auch die erfindungsgemäße Gasdiffusionselektrode mit einer katalytisch aktiven Schicht beschichtet werden.

Die erfindungsgemäße katalytische Schicht muß gasdurchlässig sein, elektrische Leitfähigkeit, sowie H^+-Ionenleitfähigkeit besitzen und selbstverständlich die gewünschten Reaktionen katalysieren. Diese Eigenschaften erhält man erfindungsgemäß, wenn man die katalytisch aktive Schicht sehr dünn gestaltet, vorzugsweise mit einer Dicke von 1 bis 100 μm, bevorzugt von 3 - 50 μm.

Diese Schicht enthält a.) mindestens ein katalytisch aktives Material, b.) eines oder mehrere ionenleitfähige Polymere, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der sulfonierten Polyaromaten (z.B. Polyetherketone, Polyethersulfone oder Polyphenylensulfide), Polybenzimidazole und der sulfonierten, perfluorierten Polymere, wie z.B. Nafion® (DuPont) oder Flemion® (Asahi Glass), und gegebenenfalls c.) eines oder mehrere hydrophobe Materialien, wie z.B. fluorierte Polymere, wie Polytetrafluorethylen, perfluorierte Ethylen-Propylen-Copolymere, teilfluorierte Polymere , wie Polytrifluorstyrol. Die ionenleitenden Polymere können in Form von Suspensionen oder Lösungen in geeigneten Lösemitteln verarbeitet werden.

Als katalytisch aktives Material werden Edelmetallkatalysatoren bevorzugt; insbesondere enthält das katalytisch aktive Material mindestens ein Metall der 8. Nebengruppe, z.B Platin. Ferner bevorzugt sind Legierungen eines oder mehrerer Metalle der 8. Nebengruppe, insbesondere mit Elementen der IV. Nebengruppe, wobei der Gehalt des Metalls der 8. Nebengruppe, z.B. Pt, in der Legierung im Bereich von 20 bis 95%, bevorzugt von 30 bis 90% liegt.

Die katalytisch aktiven Materialien (Katalysator) können geträgert oder ungeträgert eingesetzt werden. Wird ein geträgerter Katalysator verwendet, so liegt die Edelmetallbeladung auf dem Trägermaterial dabei oberhalb 1 Gew. %, bevorzugt oberhalb 2 Gew. %. Eine sehr günstige Edelmetallbeladung in der katalytisch aktiven Schicht ist kleiner 1 mg/cm², bevorzugt unter 0,5 mg/cm² und besonders bevorzugt unter 0,3 mg/cm² der Gasdiffusionselektrode. Das Masseverhältnis von katalytisch aktives Material : ionenleitendes Polymer liegt typischerweise im Bereich von 1: 100 bis 100 : 1, bevorzugt im Bereich von 1:10 bis 20:1.

Bei Verwendung von geträgerten Katalysatoren wird bevorzugt Kohlenstoff als Trägermaterial verwendet. Der Kohlenstoffträger des Katalysators ist dabei elektrisch leitfähig und porös, so daß eine ausreichende Leitfähigkeit und Gasdurchlässigkeit der katalytischen Schicht gewährleistet ist. Das protonenleitende Polymer dient gleichzeitig als Bindemittel für die Schicht. Die erfindungsgemäß geringe Schichtdicke garantiert kurze Transportwege und damit geringe Transportwiderstände für alle benötigten Stoffe: Elektronen, H^+-Ionen

und Gas.

Erfindungsgemäß wird eine Gasdiffusionselektrode folgendermaßen an einer Oberfläche mit einer katalytisch aktiven Schicht beschichtet: Ein katalytisch aktives Material, z. B. 20 % Pt auf 80 % Kohle (Ruß), wird mit einem oder mehreren gelösten oder suspendierten ionenleitenden Polymeren (Ionomer) intensiv gemischt. Die verwendbaren ionenleitenden Polymere sind oben bereits beispielhaft beschrieben worden. Als Suspensionsmittel eignen sich dabei besonders Wasser und Alkohole, insbesondere C_1-C_5-Alkohole, oder Mischungen hieraus. Die Suspension, die Ionomer und Katalysator enthält, kann gegebenenfalls mit einer geeigneten Flüssigkeit, z. B. Wasser, verdünnt werden. Die Suspension enthaltend den Katalysator und das Ionomer wird auf einer flächigen Seite der Gasdiffusionselektrode aufgebracht, z.B. durch Sprühen, Drucken, Pinseln und die aufgebrachte Schicht dann getrocknet. Meist ist es vorteilhaft, vor dem Aufbringen der Suspension einen Teil der Suspensionsmittelmischung, z. B. einen Teil der Alkohole, vorteilhafterweise bei leicht erhöhter Temperatur, zu verdunsten. Durch diesen Schritt kann die Oberflächenspannung der Suspension so eingestellt werden, daß die in der Suspension enthaltenen Katalysator- und Ionomeranteile im wesentlichen nur die Oberfläche der Gasdiffusionslage benetzen, aber nicht in das Innere dieser Gasdiffusionslage eindringen. Um die Eindiffusion der katalytisch aktiven Schicht weiter zu minimieren, kann die Gasdiffusionslage zuvor auch mit einer Flüssigkeit, z.B. Wasser oder Alkohl getränkt werden, so daß dann die Poren gefüllt sind und eine Eindringen der Lösung verhindert wird.

Anschließend wird die so aufgebrachte Schicht getrocknet. Der Trocknungsschritt der aufgebrachten katalytisch aktiven Schicht wird üblicherweise bei Temperaturen von 10 °C bis 250 °C, bevorzugt 15 °C bis 200 °C und besonders bevorzugt bei 15 °C bis 150 °C durchgeführt. Dabei kann die Trocknung an Luft erfolgen, aber auch die Verwendung anderer Trocknungsmedien, z.B. Stickstoff oder Edelgase ist möglich.

Eine besonders gute Haftung der katalytisch aktiven Schicht erhält man, wenn man die Schritte des Aufbringens und Trocknens ein- oder mehrmals wiederholt. Die katalytisch aktive Schicht muß nicht notwendigerweise über ihre gesamte

Fläche auf der Gasdiffusionslage eine homogene Schichtdicke aufweisen, vielmehr ist es manchmal sogar von Vorteil, wenn die Schichtdicke nicht überall gleich ist, da hierdurch die Rauhigkeit der Gesamtelektrode verkleinert werden kann. Die katalytisch aktive Schicht muß nicht notwendigerweise über ihre ganze Dicke homogen zusammengesetzt sein, vielmehr ist es meist günstiger, wenn ein Konzentrationsgradient an elektrisch leitendem und ionenleitendem Material senkrecht zu den aufeinanderfolgenden Schichten besteht. Besonders wenn man die katalytisch aktive Schicht in mehreren Schritten, wie oben beschrieben aufbringt, ist es durch Wahl unterschiedlicher, geeigneter Konzentrationen an katalytisch aktiven Material und ionenleitendem Polymer in der Suspension leicht möglich, Schichten zu erhalten, deren Konzentration an katalytisch aktiven Material senkrecht zur katalytischen Schicht mit zunehmender Entfernung vom Stützmaterial abnimmt und deren Konzentration an ionenleitendem Polymer zunimmt, d.h. die an der Grenzfläche zur Gasdiffusionslage reich an Katalysator und Elektronenleiter sind, an der freien Oberfläche der Elektrode, die später an die protonenleitende Membran angekoppelt wird jedoch reich an Ionomer sind, wodurch die Ankopplung der Elektrode an die Membran optimiert wird.

Eine derartige Verteilung an Elektronenleiter, Katalysator und ionenleitendem Polymer ist weiterhin auch insofern von Vorteil, als sie der den notwendigen unterschiedlichen Konzentrationen an Elektronen und Ionen in der katalytisch aktiven Schicht angepaßt ist. Betrachtet man beispielsweise die Anode, so wird das aus der Gasdiffusionsschicht in die katalytisch aktive Schicht übertretende Brenngas auf seinem Weg durch die katalytisch aktive Schicht hindurch in Richtung Polymerelektrolytmembran in zunehmendem Maße am Katalysator ionisiert, so daß die Konzentration an Ionen und damit der Bedarf an ionenleitendem Material in membrannahen Bereichen der katalytisch aktiven Schicht höher ist als in den an das Kohlefaservlies angrenzenden Bereichen. Die Konzentration an Elektronen und damit der Bedarf an Elektronenleiter hingegen ist in den membrannahen Bereichen geringer, da nicht die Gesamtmenge der freiwerdenden Elektronen diese Bereiche passiert, sondern lediglich die bei der Ionisierung des in dem jeweiligen Bereich noch vorhandenen neutralen Restgases freiwerdenden Elektronen. Analog wird in der katalytisch aktiven Schicht der Kathode das Oxidationsgas auf seinem Weg durch die katalytisch aktive Schicht durch Aufnahme von Elektronen in zunehmendem Ausmaß ionisiert, so daß auch

hier die Konzentration an Ionen in membrannahen Bereichen höher und die Konzentration an Elektronen geringer ist als in membranabgewandten Bereichen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Beschichtung mit der katalytisch aktiven Schicht kann für jede beliebige nicht katalysierte Gasdiffusionselektrode, insbesondere für die erfindungsgemäße Gasdiffusionselektrode angewendet werden.

Die erfindungsgemäße Gasdiffusionselektrode kann auf der zur katalytisch aktiven Schicht entgegengesetzten Seite durch ein elektrisch leitendes Gitternetz mechanisch verstärkt werden. Als Gitternetz eignen sich metallische Gitternetze, aber auch metallisch beschichtete Gitternetze aus Polymeren, wie Polyester, Polyetherketone, Polyethersulfone, Polysulfone oder anderen Polymeren, die Dauergebrauchstemperaturen oberhalb 100 °C aufweisen. Als Metalle für die Gitternetze oder die Beschichtung eignen sich Edelmetalle wie Pt, Au, Ag, Ni oder Edelstähle oder Kohlenstoff. Die Metallgitternetze können bei Verwendung einer Schutzbeschichtung mit Edelmetallen oder Nickel auch aus niederwertigeren Werkstoffe, wie Stahl hergestellt werden. Besonders geeignet im Sinne der Erfindung sind Quadratmaschengewebe mit einer Maschenweite von 0,4 bis 0,8 mm und einer Drahtstärke von 0,12 bis 0,28 mm, vorzugsweise aus Nickel. Nickel ist insofern ein günstiges Material, als es für die Verhältnisse in der Brennstoffzelle chemisch inert ist und einen genügend geringen Übergangswiderstand zur Gasdiffusionselektrode Das Gitternetz wird bei der Montage der Brennstoffzelle auf der der Membran abgewandten Seite der Gasdiffusionselektrode eingebaut. Seine Aufgaben sind es, eine ausreichende Stromableitung mit geringen Übergangswiderstand zur Gasdiffusionselektrode sicherzustellen, die Gase hinreichend gleichmäßig über die Fläche der Gasdiffusionselektrode zu verteilen und gleichzeitig die Elektrode gleichmäßig an die Membran anzupressen.

Bei Bedarf können eine oder mehrere Gasdiffusionslagen zu einer Gasdiffusionselektrode kombiniert werden. Durch die Verwendung von mehr als einer einzelnen der oben beschriebenen Gasdiffusionslagen übereinander wird z.B. die Gefahr verringert, daß sich das Gitternetz und/oder Teile der Stromsammler, z. B. der bipolaren Platten, bis zur Membran hin durchdrücken und diese

beschädigen. Typischerweise werden insgesamt pro Elektrodenseite zwei bis drei imprägnierte Gasdiffusionslagen miteinander kombiniert. Die Verwendung von mehr als vier Gasdiffusionslagen übereinander kann zu einer nicht mehr ausreichenden Gasdiffusion führen, die sich in einem Leistungsabfall der Brennstoffzelle bemerkbar macht. Zur Erzielung einer guten Haftung der Gasdiffusionslagen aneinander kann die gewünschte Anzahl der Gasdiffusionslagen gepreßt werden, wobei Drücke bis zu 500 bar und Temperaturen bis 400 °C angewendet werden. Bevorzugte Bedingungen sind Drücke bis 200 bar und Temperaturen bis 200 °C. Das Beschichten einer Oberfläche einer derartigen Gasdiffusionslage mit Katalysator führt man am besten nach der Herstellung des innigen Verbundes der Einzellagen durch das Pressen durch.

Eine oder mehrere der erfindungsgemäßen Gasdiffusionselektroden können mit einer Polymerelektrolytmembran zu einer Membran-Elektrodeneinheit kombiniert werden. Als Polymerelektrolytmembran können beliebige Membranen eingesetzt werden. Beispiele für die diese Membranen sind z.B. Nafion® (DuPont), Flemion®, (Asahi Glass), Gore-Select® (W.L.Gore&Assoc.), oder Membranen, die beispielsweise in der folgenden Publikation beschrieben sind: "New Materials for Fuel Cell Systems 1", Proceeding of the 1st International Symposium on new materials for fuel cell systems, Montréal, Québec, Canada, July 9-13, 1995, Les Éditions de l'École Polytechnique de Montréal, S. 74-94. Insbesondere von Interesse sind hierbei Membranen ohne Fluor-Gehalt, da diese eine Reihe von Vorteilen aus Gründen den Umweltschutzes bieten. Für die optimale Herstellung einer Membran-Elektrodeneinheit sollte möglichst für die Herstellung der katalytisch aktiven Schicht als Ionomer ein zur Membran passender Typ verwendet werden: Für die Ankopplung an eine nichtfluorierte Membran, z.B. aus sulfoniertem Polyetherketon, sollte auch die katalytisch aktive Schicht als Ionomer ein sulfonierten Polyarylen enthalten. Bei Verwendung einer perfluorierten Membran auch ein perfluoriertes Ionomer in der aktiven Schicht. Aber auch andere Kombinationen zwischen Ionomer in der katalytisch aktiven Schicht und in der Membran führen zu leistungsfähigen Membran-Elektroden-Einheiten. Je nach dem, ob die Gasdiffusionselektrode eine katalytisch aktive Schicht trägt oder nicht, kann eine Membran ohne oder mit katalytisch aktiver Schicht verwendet werden, wobei natürlich auch beide Teile eine katalytische

Schicht an ihren Oberflächen tragen können, so daß dann der Verbund in der katalytischen Schicht hergestellt wird. Zur Herstellung einer Membran-Elektrodeneinheit wird eine Gasdiffusionselektrode, die aus einem oder mehreren imprägnierten Gasdiffusionslagen aufgebaut sein kann, an einer Seite einer in ihrer H^+-Form vorliegenden Polymerelektrolytmembran angeordnet und anschließend bei Drücken bis zu 500 bar und Temperaturen bis zu 250 °C aufgepreßt. Bevorzugte Bedingungen sind Drücke bis 300 bar und Temperaturen bis 200 °C. Enthält die Gasdiffusionselektrode die katalytisch aktive Schicht , wird sie dergestalt auf die Membran aufgepreßt , daß die katalytisch aktive Schicht in Kontakt mit der Membran steht. Der Kontakt der Elektroden auf beiden Seiten der Membran mit der Membran kann auf diese Weise hergestellt werden. Die Elektroden können wahlweise nacheinander oder gleichzeitig in Kontakt mit der Membran gebracht werden.

Zur Herstellung der Membran-Elektrodeneinheiten können die katalytisch aktiven Schichten zwischen den Gasdiffusionslagen und der Membran identisch aufgebaut sein, oder auch unterschiedliche Zusammensetzngen aufweisen. Bei Verwendung von reinem Wasserstoff (Reinheit >99,9%) kann der Katalysatorgehalt auf der Anodenseite deutlich geringer gewählt werden, als auf der Kathodenseite. Die Wahl unterschiedlicher katalytisch aktiver Schichten ist insbesondere dann von Interesse, wenn die Brennstoffzelle mit Brennstoffen arbeitet, die nicht reiner Wasserstoff sind. Dann empfiehlt es sich auf der Anode Katalysatoren zu verwenden, die z.B. eine erhöhte CO-Toleranz aufweisen, wie Katalysatoren, die Legierungen von Pt mit Ru enthalten. Auch in diesem Fall ist es sinnvoll, für Anode und Kathode unterschiedliche Katalysatorgehalte einzustellen. Durch den obengenannten Schritt der Herstellung eines innigen Verbundes wird der elektrische Kontakt zwischen der katalytisch aktiven Schicht auf der Membran und der Gasdiffusionslage bzw. zwischen der katalytisch aktiven Schicht auf der Gasdiffusionslage und der Membran gegenüber einem losen Zusammenspannen deutlich verbessert, so daß die Leistungsfähigkeit der Membran-Elektroden-Einheit in der Brennstoffzelle erhöht wird. Vor dem Einbau der Membran-Elektrodeneinheit in eine Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle können die Gasdiffusionselektroden auf der der Membran abgewandten Seite durch Beilegung eines Gitternetzes verstärkt werden.

Die erfindungsgemäße Gasdiffusionselektrode besitzt im Vergleich zu den bekannten Gasdiffusionselektroden besonders niedrige elektrische Flächenwiderstände, die im Bereich von $\leq$ 100 $m\Omega/cm^2$, vorzugsweise $\leq$ 60 $m\Omega/cm^2$ liegen.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform einer Brennstoffzelle mit erfindungsgemäßer Gasdiffusionselektrode ist in Abbildung 1 gezeigt. Anode 1 und Kathode 1' werden von den imprägnierten Kohlefaservliesen 3 und 3' gebildet. Anode 1 und Kathode 1' tragen an ihren der Polymerelektrolytmembran 5 zugewandten Seiten jeweils eine Katalysatorschicht 4 bzw. 4'. Anode 1 und Kathode 1' bilden zusammen mit der Polymerelektrolytmembran 5 die Membran-Elektrodeneinheit 6 bzw. 6'. An ihren von der Membran abgewandten Seiten sind Anode 1 und Kathode 1' durch leitende Gitternetze 2 bzw. 2' verstärkt. Die bipolaren Platten 7 und 7' begrenzen die Zelle anoden- bzw. kathodenseitig.

Membran-Elektroden-Einheiten (MEA), die die erfindungsgemäßen Gasdiffusionselektroden enthalten sind unter allen Betriebsbedingungen bei Brennstoffzellen geeignet, d.h. sie können mit und ohne Überdruck, bei hoher und niedriger Gasüberströmung und bei Temperaturen bis 100°C eingesetzt werden. Typische Leistungsdichte im Betrieb mit Wasserstoff und Luft liegen je nach Betriebsbedingungen bei bis zu 900 mW/cm^2, im Betrieb mit Wasserstoff und Sauerstoff sogar bei bis zu 1,8 W/cm^2.

Beispiele für die Herstellung und die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Gasdiffusionselektrode:

Beispiel 1:

45 g Ruß (Vulcan XC 72®) werden in 450 ml Wasser und 495 ml Isopropanol suspendiert. Diese Suspension wird intensiv gemischt mit 32,17 g einer Polytetrafluorethylen(PTFE)-Suspension (60 % Hostaflon®-Fasern in wäßriger Suspension, Hersteller Hoechst AG, Produkt-Nummer TF5032). Mit der resultierenden Mischung wird ein carbonisiertes Kohlefaservlies (30 mg/m²) gleichmäßig bestrichen und das Vlies anschließend bei ca. 70 °C getrocknet. Das Bestreichen und Trocknen wird zweimal wiederholt. Nach dem letzten Trocknen wird das imprägnierte Kohlefaservlies ca. 15 Minuten lang bei 400 °C gesintert. Man erhält ein über die gesamte Dicke und die gesamte Fläche nahezu gleichmäßig mit Vulcan XC 72 und Hostaflon imprägniertes Kohlefaservlies.

Beschichtung der Gasdiffusionselektrode mit einer katalytisch aktiven Schicht:

0,6 g Edelmetallkatalysator auf Kohlenstoffträger (20 % Pt, 80 % C) werden mit 4,0 g einer 5 %igen Nafion®-Lösung (Nafion gelöst in niederen aliphatischen Alkoholen und Wasser) und 10,0 g Wasser intensiv gemischt. Danach werden 2 g der enthaltenen Alkohole bei 50 °C abgedampft, um die Oberflächenspannung der Suspension zu erhöhen. Die Suspension wird nun auf ein imprägniertes Kohlefaservlies aufgesprüht und anschließend bei 80 °C getrocknet. Das Aufsprühen und Trocknen wird zweimal wiederholt. Es resultiert eine mit Katalysator beschichtete Gasdiffusionselektrode mit einer Pt-Belegung von ca. 0,2 mg/cm².

Herstellung einer MEA mit einer NAFION 115® -Membran:

Die Membran-Elektroden-Einheit (MEA) mit einer Nafion 115® -Membran in der H^+-Form, die aber nicht vorkonditioniert wird, wird durch Aufbau eines

Sandwiches bestehend aus einer oben beschriebenen Elektrode, der Membran und einer weiteren der oben beschriebenen Elektrode hergestellt. Das Sandwich wird dann bei einer Temperatur von 130 °C für 90 Sekunden bei 250 bar verpreßt und so ein inniger Verbund erzeugt (MEA).

Ergebnisse der MEA in einer Brennstoffzelle:

Die so hergestellte MEA wurde dann in einer Testzelle auf ihre Leistungsfähigkeit untersucht. Die Brennstoffzelle wurde dabei unter folgenden Bedingungen betrieben: H_2-Überdruck 0,5 bar, nicht befeuchtet, Luftüberdruck ca. 60 mbar, Luftzahl 16, die Luft wird befeuchtet. Die Temperatur der Zelle war 65 °C. Als Stromableiter werden Ni-Netze verwendet. Nach einer Einlaufzeit der MEA, in der sich die Membran mit der für eine hohe Leitfähigkeit notwendigen Menge Wasser versieht, erhält man folgende Leistungskenndaten:

Spannung (mV)	Stromdichte (mA/cm^2)	Leistungsdichte (mW/cm^2)
1002	0	0
750	208	151
700	300	210
600	563	338
500	700	350

Beispiel 2:

Herstellung einer Gasdiffusionsschicht wie in Beispiel 1, aber Verwendung einer Membran aus sulfoniertem Polyetheretherketonketon (PEEKK) mit einer Dicke von 40 μm (gemessen im trockenen Zustand) und einem Ionenaustauschäquivalent von 1,46 mmol H^+/g. Die Membran wurde nach der Herstellung für 2 h in entionisiertem Wasser gekocht und anschließend unter Umgebungsbedingungen wieder getrocknet, so daß die Membran während des Einbaus weitgehend trocken war. Die Elektroden aus Beispiel 1 wurden auf beiden Seiten der Membran aufgelegt und anschließend bei Raumtemperatur zu einer MEA verpreßt.

Die MEA wurde in die Testzelle eingebaut und unter folgenden Testbedingungen betrieben: Zelltemperatur 80 °C, H_2-Überdruck < 100 bar, Befeuchtung bei 80 °C, Überströmung 2, Luftüberdruck < 100 mbar, Luftzahl 5,5, Befeuchtung bei 80 °C

Dabei konnten folgende Leistungskenndaten erzielt werden:

Spannung (mV)	Stromdichte (mA/cm^2)	Leistungsdichte (mW/cm^2)
980	0	0
750	132	99
700	240	168
600	520	312
500	710	355

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel):

4 Lagen der nach Beispiel 1 bzw. 2 hergestellten Gasdiffusionsschicht werden als kreisförmige Gebilde mit einer Fläche von 12 cm^2 in einen Zellblock einer Brennstoffzelle eingebaut. Die Gasdiffusionslagen wurden dann mit einem Strom von 1 A/cm^2 belastet und der Spannungsabfall über dem Zellblock gemessen. Der Flächenwiderstand der Gasdiffusionsschichten einschließlich der Übergangswiderstände zum Zellblock liegt bei einem Anpreßdruck von ca. 10 bar bei 40 $m\Omega/ cm^2$.

Dieses Experiment wurde unter identischen Bedingungen mit den als Ausgangsmaterial verwendeten, nicht modifizierten Kohlefaservliesen wiederholt. Der Widerstand der unbehandelten Kohlefaservlieslagen war mit 330 $m\Omega/ cm^2$ ca. 8 mal größer als der Widerstand der erfindungsgemäß hergestellten Gasdiffusionslagen.

Beispiel 4:

Verwendung eines Glasfaservlieses mit einem Flächengewicht von 30 g/m², wobei die einzelnen Glasfasern einen Durchmesser von 12 µm haben, als mechanische Stabilisierung für die Gasdiffusionselektrode. Der Flächenwiderstand der Glasfaservliese ist größer als 100 kΩ/ cm². Zur Herstellung einer Elektrode wurden zwei Gasdiffusionslagen mit Glasfaservlies verwendet.
Die Herstellung der einzelnen Gasdiffusionslagen geschieht analog zu Beispiel 1, d.h. das Glasfaservlies wird mit einer Suspension aus Ruß/PTFE über seine gesamte Dicke möglichst homogen imprägniert, getrocknet und dann gesintert. Die verwendete Rezeptur für die Suspension und die Behandlungsschritte sind analog zu Beispiel 1. Die fertigen Gasdiffusionselektroden werden dann einseitig mit einer katalytisch aktiven Schicht, ebenfalls analog zu Beispiel 1, versehen. Der Platingehalt der katalytisch aktiven Schicht liegt bei 0,2 mg/cm².
Der Flächenwiderstand der Gasdiffusionselektroden lag bei 80 mΩ/ cm², d.h. mehr als 10^6 mal kleiner als der Widerstand der Glasfasern alleine!
Zur Herstellung einer MEA wurden zwei so hergestellte Glasfaserelektroden mit einer Gore Select® -Membran (40 µm) (Fa. W. L. Gore & Assoc.) bei 90 °C und 80 bar zu einer MEA verpreßt.
Die MEA wurde nun unter Bedingungen aus Beispiel 1 auf ihre Leistungsfähigkeit untersucht. Dabei ergaben sich folgende Kenndaten:

Spannung (mV)	Stromdichte (mA/cm²)	Leistungsdichte (mW/cm²)
980	0	0
750	263	196
700	371	260
650	500	325
550	750	412

Beispiel 5:

Herstellung der MEA analog zu Beispiel 2, allerdings beträgt die Dicke der verwendeten Membran in diesem Fall nur 25 µm. Diese MEA wurde unter

folgenden Bedingungen untersucht:
Zelltemperatur: 50 °C, Verwendung von Wasserstoff und Sauerstoff bei 3 bar absolutem Druck und einer Überströmung um 2. Die Befeuchter für H_2 und O_2 wurden bei Umgebungstempertur, d.h. 22 °C betrieben, so daß die Gase nur zu etwa 30% mit Wasserdampf gesättigt waren. Dabei ergaben sich folgende Kenndaten:

Spannung (mV)	Stromdichte (mA/cm^2)	Leistungsdichte (mW/cm^2)
980	0	0
750	374	281
700	580	406
600	1000	600
500	1395	697

Dabei ließ sich z.B. die gefundene Leistung bei 700 mV über mehrere Stunden hinweg bei der geringen Befeuchtung aufrechterhalten.

Patentansprüche

1. Gasdiffusionselektrode enthaltend mindestens eine elektrisch leitfähige, hydrophobe und gasdurchlässige Gasdiffusionslage dadurch gekennzeichnet, daß die Gasdiffusionslage ein mechanisch stabiles Stützmaterial enthält, das mit mindestens einem elektrisch leitfähigen Material mit einer Bulkleitfähigkeit $\geq$ 10mS/cm imprägniert ist.

2. Gasdiffusionselektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gasdiffusionselektrode mindestens eine Gasdiffusionslage enthält, bei der das mechanisch stabile Stützmaterial ein Vlies, Gewebe oder Papier ist.

3. Gasdiffusionselektrode nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das mechanisch stabile Stützmaterial Kohlefasern, Glasfasern oder Fasern enthaltend organische Polymere enthält.

4. Gasdiffusionselektrode nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das mechanisch stabile Stützmaterial ein Flächengewicht von < 150 g/m^2 aufweist.

5. Gasdiffusionselektrode nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Stützmaterials eine offene Porosität im Bereich von 20 bis 99,9% aufweist.

6. Gasdiffusionselektrode nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das elektrisch leitfähige Material Kohlenstoff und/oder ein Metall enthält.

7. Gasdiffusionselektrode nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 , dadurch gekennzeichnet, daß sie ein bis vier Gasdiffusionslagen enthält.

8. Gasdiffusionselektrode nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine katalytisch aktive Schicht aufweist.

9. Gasdiffusionselektrode nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytisch aktive Schicht
a.) mindestens ein katalytisch aktives Material und
b.) eines oder mehrere ionenleitende Polymere und gegebenenfalls
c.) eines oder mehrere hydrophobe Materialien enthält.

10. Gasdiffusionselektrode nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet daß das katalytisch aktive Material mindestens ein Metall der 8. Nebengruppe oder eine Legierung eines oder mehrerer Metalle der 8. Nebengruppe, insbesondere mit einem Metall der 4. Nebengruppe ist.

11. Gasdiffusionselektrode nach Anspruch 9 und/oder 10, dadurch gekennzeichnet daß das Masseverhältnis katalytisch aktives Material : ionenleitendes Polymer im Bereich von 1:100 bis 100:1 liegt.

12. Gasdiffusionselektrode nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet daß die Konzentration an katalytisch aktivem Material senkrecht zur katalytischen Schicht mit zunehmender Entfernung vom Stützmaterial abnimmt und die Konzentration an ionenleitendem Polymer zunimmt.

13. Gasdiffusionselektrode nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch ein elektrisch leitendes Gitternetz mechanisch verstärkt ist.

14. Gasdiffusionselektrode nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das elektrisch leitende Gitternetz ein metallisches Gitternetz ist oder ein metallisch beschichtetes Polymer enthält.

15. Gasdiffusionselektrode nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen elektrischen Flächenwiderstand von $\leq$ 100 $m\Omega/cm^2$ besitzt.

16. Verfahren zur Herstellung einer Gasdiffusionselektrode enthaltend minde-

stens eine elektrisch leitfähige, hydrophobe und gasdurchlässige Gasdiffusionslage, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren die folgenden Schritte aufweist:

a) Herstellen einer Suspension enthaltend ein elektrisch leitfähiges Material und mindestens eine Flüssigkeit,
b) Bereitstellen einer oder mehrerer Suspensionen oder Lösungen aus einem Bindermaterial und mindestens einer Flüssigkeit,
c) intensives Mischen der in Schritt a) hergestellten Suspension mit mindestens einer der in Schritt b) hergestellten Suspensionen,
d) Imprägnieren eines mechanisch stabilen Stützmaterials mit der in Schritt c) hergestellten Mischung,
e) Trocknen des imprägnierten Stützmaterials,
f) Sintern des imprägnierten Stützmaterials bei einer Temperatur von mindestens 200 °C.

17. Verfahren zur Herstellung einer Gasdiffusionselektrode nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das elektrisch leitfähige Material eine elektrische Bulkleitfähigkeit $\geq$ 10 mS/cm aufweist.

18. Verfahren zur Herstellung einer Gasdiffusionselektrode nach mindestens einem der Ansprüche 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Gasdiffusionselektrode mindestens eine Gasdiffusionslage enthält, bei der das mechanisch stabile Stützmaterial ein Vlies, Gewebe oder Papier ist.

19. Verfahren zur Herstellung einer Gasdiffusionselektrode nach mindestens einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß das mechanisch stabile Stützmaterial ein Flächengewicht von < 150 g/m^2 aufweist.

20. Verfahren zur Herstellung einer Gasdiffusionselektrode nach mindestens einem der Ansprüche 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Schritte d) und e) ein- oder mehrmals wiederholt werden.

21. Verfahren zur Herstellung einer Gasdiffusionselektrode nach mindestens einem der Ansprüche 16 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder

mehrere gesinterte Gasdiffusionslagen bei einem Druck von bis zu 500 bar und einer Temperatur bis zu 400°C gepreßt werden.

22. Verfahren zur Herstellung einer Gasdiffusionselektrode nach mindestens einem der Ansprüche 16 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die in Schritt a.) hergestellte Suspension ein Material zur Herabsetzung der Oberflächenspannung enthält.

23. Verfahren zur Herstellung einer Gasdiffusionselektrode nach mindestens einem der Ansprüche 16 bis 222, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindermaterial und das elektrisch leitfähige Material in einem Massenverhältnis von 1:100 bis 100:1 eingesetzt werden.

24. Verfahren zur Beschichtung einer Gasdiffusionselektrode an einer Oberfläche mit einer katalytisch aktiven Schicht, dadurch gekennzeichnet,daß das Beschichten folgende Schritte aufweist:

a) intensives Mischen mindestens eines katalytisch aktiven Materials mit einem oder mehreren gelösten oder suspendierten ionenleitenden Polymeren,

b) Aufbringen der in Schritt a) hergestellten Suspension auf eine Oberfläche der Gasdiffusionselektrode,

c) Trocknen der aufgebrachten Schicht.

25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß eine Gasdiffusionselektrode nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15 verwendet wird.

26. Verfahren nach Anspruch 24 und /oder 25, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem Aufbringen der in Schritt a) hergestellten Suspension ein Teil der Suspensionsflüssigkeit verdunstet wird.

27. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 24 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß die Schritte b) und c) ein- oder mehrmals wiederholt werden.

28. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 24 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß Suspensionen unterschiedlicher Konzentration an katalytisch aktivem Material und ionenleitendem Polymer in aufeinanderfolgenden Schichten verwendet werden.

29. Membran-Elektroden-Einheit enthaltend eine Anode, eine Kathode und eine zwischen Anode und Kathode angeordnete Polymerelektrolytmembran dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Elektroden eine Gasdiffusionselektrode gemäß mindestens einer der Ansprüche 1 bis 15 ist.

30. Verwendung einer Gasdiffusionselektrode nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15 in einer Brennstoff- oder Elektrolysezelle.

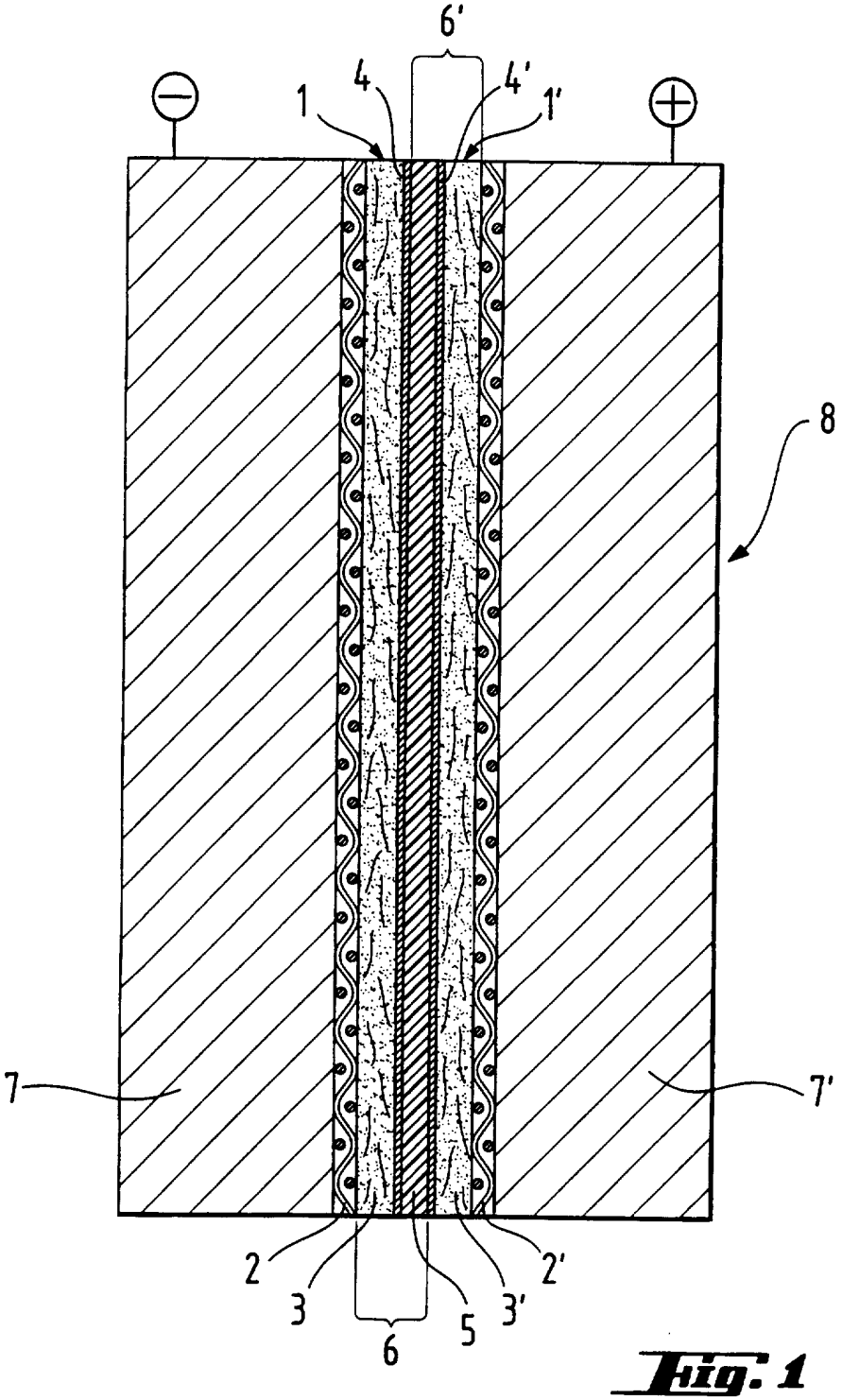

Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Application No
PCT/EP 96/05206

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 H01M8/10 H01M4/86 H01M4/96 H01M4/88

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 H01M

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 577 291 A (JOHNSON MATTHEY PLC) 5 January 1994 see column 6, line 47 - column 7, line 46 see column 9, line 54 - column 10, line 42; claim 1	1-3, 6-11,20, 21,24, 25,29,30
Y		5,12, 16-18, 20-24, 26-28

X	US 5 399 184 A (HARADA HIROYUKI) 21 March 1995 see example 5	1-3,6, 8-10,29, 30
Y		16-18,23

	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 March 1997	07.04.97

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	D'hondt, J

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nal Application No
PCT/EP 96/05206

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 804 592 A (VANDERBORGH NICHOLAS E ET AL) 14 February 1989 see column 8, line 13 - column 9, line 46; claims 11,12	5,12,24, 27,28
Y	FR 2 258 007 A (UNITED AIRCRAFT CORP) 8 August 1975 see page 3, line 34 - page 4, line 24	5,20,22, 26
Y	EP 0 176 831 A (ELTECH SYSTEMS CORP) 9 April 1986 see page 8, last paragraph; claims 1,2	21
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9437 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A85, AN 94-297348 XP002027843 & JP 06 223 835 A (EQUOS RES KK) , 12 August 1994 see abstract & PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 18, no. 586 (E-1627), 9 November 1994 JP see abstract	1,6,8,30
X	GB 2 000 363 A (ELECTROCHEM ENERGIECONVERSIE) 4 January 1979 see page 1, line 94 - line 111; claims 1,3,4,7 see page 3, line 19 - line 32	1,6,13, 14,30
X	EP 0 560 295 A (HITACHI LTD) 15 September 1993 see page 8, line 26 - line 37	24,26,27
X	FR 1 542 346 A (YARDNEY INTERNATIONAL CORP) 11 October 1968 see page 2, right-hand column, last paragraph - page 3, left-hand column, paragraph 3; claims 26-31; figures 1-3 see page 4, left-hand column, paragraph 7	1,5,6,8, 13,14
P,X	EP 0 687 023 A (VLAAMSE INSTELLING VOOR TECHNO) 13 December 1995 cited in the application see claims 1,2,6-10 see page 3, line 41 - page 4, line 32; example 1	1-3,6, 8-11, 16-18, 21, 23-25, 27,29,30

1

-/--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr ıal Application No
PCT/EP 96/05206

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	US 5 521 020 A (DHAR HARI P) 28 May 1996 see column 5, line 25 - line 47; claims 1-6,10,18; figure 2 see example 1	1-3, 8-11, 24-27, 29,30
A	EP 0 298 690 A (ALCAN INT LTD) 11 January 1989 see claims 1,2,6; figure 6	2,13,14

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter nal Application No
PCT/EP 96/05206

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0577291 A	05-01-94	AU 4137293 A	23-12-93
		CA 2098800 A	21-12-93
		JP 6052862 A	25-02-94
		US 5501915 A	26-03-96
US 5399184 A	21-03-95	JP 6020709 A	28-01-94
		JP 6020710 A	28-01-94
US 4804592 A	14-02-89	CA 1307819 A	22-09-92
		DE 3835336 A	27-04-89
		JP 1143151 A	05-06-89
FR 2258007 A	08-08-75	US 3912538 A	14-10-75
		AU 7649474 A	17-06-76
		BR 7500188 A	04-11-75
		CH 579829 A	15-09-76
		DE 2500302 A	17-07-75
		JP 50101837 A	12-08-75
		NL 7500468 A	17-07-75
		SE 7500243 A	16-07-75
EP 0176831 A	09-04-86	US 4615954 A	07-10-86
		CA 1261915 A	26-09-89
		DE 3566196 A	15-12-88
		JP 61084387 A	28-04-86
GB 2000363 A	04-01-79	NL 7706998 A	28-12-78
		BE 868386 A	27-12-78
		CA 1105990 A	28-07-81
		DE 2827971 A	18-01-79
		FR 2395615 A	19-01-79
		JP 54018048 A	09-02-79
		SE 7807135 A	25-12-78
		US 4237195 A	02-12-80
EP 0560295 A	15-09-93	JP 5251086 A	28-09-93
		DE 69302931 D	11-07-96
		DE 69302931 T	10-10-96
		US 5500292 A	19-03-96

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inter ıal Application No
PCT/EP 96/05206

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 1542346 A		NONE	
EP 0687023 A	13-12-95	BE 1008455 A	07-05-96
		WO 9534098 A	14-12-95
		CA 2151104 A	08-12-95
		JP 9501541 T	10-02-97
		US 5561000 A	01-10-96
US 5521020 A	28-05-96	NONE	
EP 0298690 A	11-01-89	US 4885217 A	05-12-89
		AU 610039 B	09-05-91
		CA 1307316 A	08-09-92
		CN 1031158 A	15-02-89
		DE 3871264 A	25-06-92
		JP 1033851 A	03-02-89
		US 4906535 A	06-03-90
		US 5032473 A	16-07-91

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen
PCT/EP 96/05206

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 H01M8/10 H01M4/86 H01M4/96 H01M4/88

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 577 291 A (JOHNSON MATTHEY PLC) 5.Januar 1994 siehe Spalte 6, Zeile 47 - Spalte 7, Zeile 46 siehe Spalte 9, Zeile 54 - Spalte 10, Zeile 42; Anspruch 1	1-3, 6-11,20, 21,24, 25,29,30
Y		5,12, 16-18, 20-24, 26-28

X	US 5 399 184 A (HARADA HIROYUKI) 21.März 1995 siehe Beispiel 5	1-3,6, 8-10,29, 30
Y		16-18,23

	-/--	

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
21.März 1997	07.04.97
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	**Bevollmächtigter Bediensteter** D'hondt, J

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interr ales Aktenzeichen
PCT/EP 96/05206

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 4 804 592 A (VANDERBORGH NICHOLAS E ET AL) 14.Februar 1989 siehe Spalte 8, Zeile 13 - Spalte 9, Zeile 46; Ansprüche 11,12 ---	5,12,24, 27,28
Y	FR 2 258 007 A (UNITED AIRCRAFT CORP) 8.August 1975 siehe Seite 3, Zeile 34 - Seite 4, Zeile 24 ---	5,20,22, 26
Y	EP 0 176 831 A (ELTECH SYSTEMS CORP) 9.April 1986 siehe Seite 8, letzter Absatz; Ansprüche 1,2 ---	21
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9437 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A85, AN 94-297348 XP002027843 & JP 06 223 835 A (EQUOS RES KK) , 12.August 1994 siehe Zusammenfassung & PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 18, no. 586 (E-1627), 9.November 1994 JP siehe Zusammenfassung ---	1,6,8,30
X	GB 2 000 363 A (ELECTROCHEM ENERGIECONVERSIE) 4.Januar 1979 siehe Seite 1, Zeile 94 - Zeile 111; Ansprüche 1,3,4,7 siehe Seite 3, Zeile 19 - Zeile 32 ---	1,6,13, 14,30
X	EP 0 560 295 A (HITACHI LTD) 15.September 1993 siehe Seite 8, Zeile 26 - Zeile 37 ---	24,26,27
X	FR 1 542 346 A (YARDNEY INTERNATIONAL CORP) 11.Oktober 1968 siehe Seite 2, rechte Spalte, letzter Absatz - Seite 3, linke Spalte, Absatz 3; Ansprüche 26-31; Abbildungen 1-3 siehe Seite 4, linke Spalte, Absatz 7 ---	1,5,6,8, 13,14
P,X	EP 0 687 023 A (VLAAMSE INSTELLING VOOR TECHNO) 13.Dezember 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,2,6-10 siehe Seite 3, Zeile 41 - Seite 4, Zeile 32; Beispiel 1 --- -/--	1-3,6, 8-11, 16-18, 21, 23-25, 27,29,30

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen
PCT/EP 96/05206

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	US 5 521 020 A (DHAR HARI P) 28.Mai 1996 siehe Spalte 5, Zeile 25 - Zeile 47; Ansprüche 1-6,10,18; Abbildung 2 siehe Beispiel 1 ---	1-3, 8-11, 24-27, 29,30
A	EP 0 298 690 A (ALCAN INT LTD) 11.Januar 1989 siehe Ansprüche 1,2,6; Abbildung 6 -----	2,13,14

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Interr ales Aktenzeichen
PCT/EP 96/05206

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0577291 A	05-01-94	AU 4137293 A	23-12-93
		CA 2098800 A	21-12-93
		JP 6052862 A	25-02-94
		US 5501915 A	26-03-96
US 5399184 A	21-03-95	JP 6020709 A	28-01-94
		JP 6020710 A	28-01-94
US 4804592 A	14-02-89	CA 1307819 A	22-09-92
		DE 3835336 A	27-04-89
		JP 1143151 A	05-06-89
FR 2258007 A	08-08-75	US 3912538 A	14-10-75
		AU 7649474 A	17-06-76
		BR 7500188 A	04-11-75
		CH 579829 A	15-09-76
		DE 2500302 A	17-07-75
		JP 50101837 A	12-08-75
		NL 7500468 A	17-07-75
		SE 7500243 A	16-07-75
EP 0176831 A	09-04-86	US 4615954 A	07-10-86
		CA 1261915 A	26-09-89
		DE 3566196 A	15-12-88
		JP 61084387 A	28-04-86
GB 2000363 A	04-01-79	NL 7706998 A	28-12-78
		BE 868386 A	27-12-78
		CA 1105990 A	28-07-81
		DE 2827971 A	18-01-79
		FR 2395615 A	19-01-79
		JP 54018048 A	09-02-79
		SE 7807135 A	25-12-78
		US 4237195 A	02-12-80
EP 0560295 A	15-09-93	JP 5251086 A	28-09-93
		DE 69302931 D	11-07-96
		DE 69302931 T	10-10-96
		US 5500292 A	19-03-96

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Interr ıales Aktenzeichen
PCT/EP 96/05206

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR 1542346 A		KEINE	
EP 0687023 A	13-12-95	BE 1008455 A	07-05-96
		WO 9534098 A	14-12-95
		CA 2151104 A	08-12-95
		JP 9501541 T	10-02-97
		US 5561000 A	01-10-96
US 5521020 A	28-05-96	KEINE	
EP 0298690 A	11-01-89	US 4885217 A	05-12-89
		AU 610039 B	09-05-91
		CA 1307316 A	08-09-92
		CN 1031158 A	15-02-89
		DE 3871264 A	25-06-92
		JP 1033851 A	03-02-89
		US 4906535 A	06-03-90
		US 5032473 A	16-07-91