



(19)
 Bundesrepublik Deutschland
 Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 11 2006 002 453 T5** 2008.07.24

(12)

Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
 (87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2007/032903**
 in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)
 (21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2006 002 453.1**
 (86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US2006/033693**
 (86) PCT-Anmeldetag: **28.08.2006**
 (87) PCT-Veröffentlichungstag: **22.03.2007**
 (43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
 in deutscher Übersetzung: **24.07.2008**

(51) Int Cl.⁸: **H01M 4/88** (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01)
H01M 8/10 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
11/224,890 **13.09.2005** **US**

(74) Vertreter:
Vossius & Partner, 81675 München

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

(72) Erfinder:
**Hendricks, Susan M., Saint Paul, Minn., US;
 Herdtle, Thomas, Saint Paul, Minn., US; Debe,
 Mark K., Saint Paul, Minn., US; McClure, Donald J.,
 Saint Paul, Minn., US**

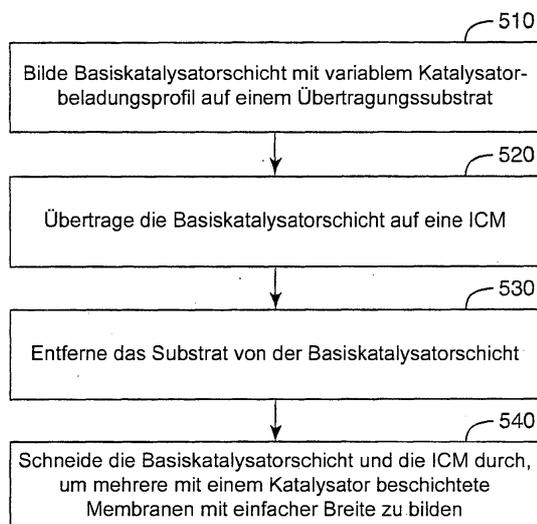
(54) Bezeichnung: **Katalysatorschichten zum Verbessern der Gleichmäßigkeit der Stromdichte in Membranelektrodenanordnungen**

(57) Hauptanspruch: Verfahren, das eine mit einem Katalysator beschichtete Polymerelektrolytmembran betrifft, das aufweist:

Bilden einer Katalysatorschicht auf einem Substrat, wobei die Katalysatorschicht eine Breite und eine Länge aufweist, wobei die Katalysatorschicht ein variables Katalysatoraktivitätsprofil über die Breite der Katalysatorschicht aufweist; Abscheiden der Katalysatorschicht benachbart einer Polymerelektrolytmembran (PEM), um eine Zwischenanordnung zu bilden;

Ausüben von Druck auf die Zwischenanordnung, der ausreicht, die Katalysatorschicht an die PEM zu binden; Entfernen des Substrats, um eine mit einem Katalysator beschichtete Membran mit mehrfacher Breite zu erzeugen; und

Zerschneiden der mit einem Katalysator beschichteten Membran mit mehrfacher Breite längs der Länge der Katalysatorschicht, um mit einem Katalysator beschichtete Membranen mit einfacher Breite zu bilden.



Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft im allgemeinen Membranelektrodenanordnungen, die Katalysatorschichten mit einer verbesserten Stromdichtegleichmäßigkeit aufweisen, und Verfahren zum Herstellen solcher Katalysatorschichten.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Elektrochemische Vorrichtungen, wie Protonenaustauschmembran-Brennstoffzellen, Sensoren, Elektrolysegeräte, Chloralkalitrennmembranen und dergleichen sind aus Membranelektrodenanordnungen (MEAs) aufgebaut. Eine MEA, die in einer typischen elektrochemischen Zelle verwendet wird, weist zum Beispiel eine ionenleitfähige Membran (ICM) auf, die mit einer Anode und einer Kathode in Kontakt steht. Die Anode/Membran/Kathode-Struktur ist zwischen zwei mikroporösen, elektrisch leitfähigen Elementen angeordnet, die als Diffusionsstromkollektoren (DCCs) bezeichnet werden, um eine Fünf-Schicht-MEA zu bilden. Ionen, die an der Anode gebildet werden, werden zur Kathode transportiert, was einen Strom in einem äußeren Stromkreis fließen läßt, der die Elektroden verbindet.

[0003] Die ICM weist typischerweise ein polymeres Elektrolytmaterial auf, das seinen eigenen strukturellen Träger bilden kann oder in einer porösen strukturellen Membran enthalten sein kann. Kationen- oder protonentransportierende polymere Elektrolytmaterialien können Salze von Polymeren sein, die anionische Gruppen enthalten, und sind häufig teilweise oder vollständig fluoriert.

[0004] Es wurden Brennstoffzellen-MEAs aufgebaut, wobei Katalysatorelektroden in der Form von aufgetragenen Dispersionen aus entweder Pt oder durch Kohlenstoff gehaltenen Pt-Katalysatoren verwendet werden. Eine Katalysatorform, die für Polymerelektrolytmembranen verwendet wird, sind Pt- oder Pt-Legierungen, die durch nasse chemische Verfahren, wie Reduktion von Chloroplatinsäure, auf größere Kohlenstoffteilchen aufgetragen werden. Diese Form eines Katalysators wird mit ionomeren Bindemitteln, Lösungsmitteln und häufig Polytetrafluorethylen-(PTFE-)Teilchen dispergiert, um eine Tinte, Paste oder Dispersion zu bilden, die entweder auf die Membran oder die DCCs aufgetragen wird.

[0005] In jüngerer Zeit wurden Katalysatorschichten gebildet, wobei nanostrukturierte Trägerelemente verwendet werden, die Teilchen oder nanostrukturierte Dünnschichten (NSTF) aus katalytischem Material tragen. Die nanostrukturierten Katalysatorelektroden können in sehr dünne Oberflächenschichten der ICM eingebaut werden, wobei sie eine dichte Verteilung

von Katalysatorpartikeln bilden. Die Verwendung der nanostrukturierten Dünnschicht-(NSTF-)Katalysatorschichten ermöglicht eine sehr viel höhere Katalysatornutzung als Katalysatorschichten, die durch Dispersionsverfahren gebildet werden.

[0006] Die vorliegende Erfindung beschreibt Verfahren zum Herstellen verbesserter Katalysatorschichten, die für elektrochemische Vorrichtungen verwendet werden, und bietet verschiedene Vorteile gegenüber dem Stand der Technik.

Zusammenfassung der Erfindung

[0007] Die vorliegende Erfindung ist auf Artikel und Verfahren gerichtet, die Katalysatorschichten einbeziehen, wie jene, die für Membranelektrodenanordnungen verwendet werden. Eine Ausführungsform der Erfindung umfaßt ein Verfahren zum Herstellen von mit einem Katalysator beschichteten Polymerelektrolytmembranen. Es wird eine Katalysatorschicht mit einem variablen Aktivitätsprofil über die Breite der Katalysatorschicht auf einem Substrat gebildet. Die Katalysatorschicht wird auf einer Polymerelektrolytmembran (PEM) angeordnet, um eine Zwischenanordnung zu bilden. Es wird ein Druck auf die Zwischenanordnung ausgeübt, der ausreicht, die Katalysatorschicht an die PEM zu binden. Das Substrat wird entfernt, um eine mit einem Katalysator beschichtete Membran mit mehrfacher Breite zu erzeugen. Die mit einem Katalysator beschichtete Membran mit mehrfacher Breite wird längs der Länge der Katalysatorschicht durchgeschnitten, um mit einem Katalysator beschichtete Membranen mit einfacher Breite zu bilden. Die mit einem Katalysator beschichteten Membranen mit einfacher Breite können durchgeschnitten werden, um kleinere mit einem Katalysator beschichtete Membranen zu bilden.

[0008] Das Bilden der Katalysatorschicht mit dem variablen Katalysatoraktivitätsprofil kann durch Bilden einer Katalysatorschicht mit einem variablen Katalysatorbeladungsprofil, Bilden einer Katalysatorschicht mit einer variablen Oberflächenausdehnung einer Katalysatorbeschichtung und/oder Bilden einer Katalysatorschicht mit einer variablen Oberflächenausdehnung von Katalysatorträgerelementen durchgeführt werden. In einigen Ausführungen ist die Katalysatorschicht eine nanostrukturierte Dünnschichtkatalysatorschicht, die ein Katalysatormaterial aufweist, das eine Schicht von nanostrukturierten Trägerelementen überzieht. Die Katalysatorschicht kann auf einem mikrotexturierten Substrat gebildet werden. Die Katalysatorschicht kann ein Metall wie Platin oder eine Platinlegierung aufweisen.

[0009] Gemäß eines Aspekts der Erfindung ist jede mit einem Katalysator beschichtete Membran mit einfacher Breite mit einer höheren Katalysatoraktivität an einer ersten Kante der mit einem Katalysator be-

schichteten Membran mit einfacher Breite relativ zu einer niedrigeren Katalysatoraktivität an einer zweiten Kante der mit einem Katalysator beschichteten Membran mit einfacher Breite verbunden. Die mit einem Katalysator beschichteten Membranen können in eine Brennstoffzelle eingebaut werden, die ein Strömungsfeld mit Einlässen und Auslässen aufweist, so daß die erste Kante dem Strömungsfeldauslaß am nächsten liegt und die zweite Kante dem Strömungsfeldeinlaß am nächsten liegt. In dieser Konfiguration stellt die höhere Katalysatoraktivität an der ersten Kante der mit einem Katalysator beschichteten Membran mit einfacher Breite relativ zur niedrigeren Katalysatorbeladung an der zweiten Kante der mit einem Katalysator beschichteten Membran mit einfacher Breite während des Betriebs der Brennstoffzelle eine im wesentlichen gleichmäßige Stromdichte längs der mit einem Katalysator beschichteten Membran mit einfacher Breite bereit.

[0010] Gemäß eines anderen Aspekts der Erfindung ist mindestens eine der Katalysatorschichten, die auf dem Substrat, der Zwischenanordnung und der mit einem Katalysator beschichteten Membran mit einfacher Breite ausgebildet ist, als eine Rollware ausgebildet. Es können erste und zweite Diffusionsstromkollektoren benachbart gegenüberliegender Seiten der mit einem Katalysator beschichteten Membran mit einfacher Breite angeordnet werden, um eine Membranelektrodenanordnung zu bilden.

[0011] Das variable Katalysatoraktivitätsprofil der Katalysatorschicht kann eine variierende Steigung über die Breite der Katalysatorschicht aufweisen. In einer Ausführung kann das variable Katalysatoraktivitätsprofil eine Steigung von im wesentlichen null längs einer Schnittlinie der mit einem Katalysator beschichteten Membran mit mehrfacher Breite aufweisen. Zum Beispiel kann das variable Katalysatoraktivitätsprofil eine positive Steigung auf einer Seite der Schnittlinie und eine negative Steigung auf einer anderen Seite der Schnittlinie aufweisen. Das variable Katalysatoraktivitätsprofil kann mit einer ersten Katalysatoraktivität längs der Schnittlinie und einer zweiten Katalysatoraktivität an Kanten längs der Länge der Katalysatorschicht verbunden sein.

[0012] Eine andere Ausführungsform der Erfindung umfaßt ein Verfahren zum Herstellen von Katalysatorschichten für Membranelektrodenanordnungen. Es wird eine Basiskatalysatorschicht mit mehrfacher Breite gebildet, die längs einer Breite der Basiskatalysatorschicht ein variables Katalysatorbeladungsprofil aufweist. Die Basiskatalysatorschicht wird längs einer Länge der Basiskatalysatorschicht durchgeschnitten, um mehrere Katalysatorschichten zu bilden.

[0013] Die Basiskatalysatorschicht kann ein Katalysatorbeladungsprofil aufweisen, das im wesentlichen

symmetrisch zu einer Symmetrielinie ist, die längs der Länge der Katalysatorschicht verläuft. Die Basiskatalysatorschicht wird längs der Symmetrielinie durchgeschnitten. Zum Beispiel kann das variable Katalysatorbeladungsprofil eine variierende Steigung aufweisen und/oder kann nichtlinear sein. In einer Ausführung kann die Basiskatalysatorschicht auf einem Substrat gebildet werden und dann auf eine Polymerelektrolytmembran übertragen werden, um eine mit einem Katalysator beschichtete Membran zu bilden. In einer anderen Ausführung kann die Katalysatorschicht auf einem Diffusionsstromkollektor gebildet werden, um einen mit einem Katalysator beschichteten Elektrodenträger zu bilden.

[0014] Eine andere Ausführungsform der Erfindung ist auf einen Artikel gerichtet, der eine Katalysatorschicht mit einer Breite und einer Längsachse aufweist. Die Katalysatorschicht weist ein Katalysatoraktivitätsprofil mit einer variierenden Steigung über die Breite der Katalysatorschicht auf. Das Katalysatoraktivitätsprofil kann bezüglich der Längsachse im wesentlichen symmetrisch sein. In verschiedenen Ausführungen kann die Katalysatorschicht ein Katalysatoraktivitätsprofil aufweisen, das auf der Längsachse der Katalysatorschicht eine Steigung von im wesentlichen null aufweist. In einer anderen Ausführung kann die Katalysatorschicht ein Aktivitätsprofil mit einer variablen positiven Steigung auf einer Seite der Längsachse und/oder einer variablen negativen Steigung auf einer anderen Seite der Längsachse aufweisen. In noch einer anderen Ausführung kann die Katalysatorschicht mit einem ersten Katalysatoraktivitätsprofil längs der Längsachse und einem zweiten Katalysatoraktivitätsprofil an Kanten verbunden sein, die längs einer Länge der Katalysatorschicht verlaufen.

[0015] Die Katalysatorschicht kann eine nanostrukturierte Dünnschichtkatalysatorschicht und/oder eine Dispersionsbeschichtung aufweisen. Die Katalysatorschicht kann auf einem mikrotexturierten Substrat ausgebildet sein. Der Artikel kann ferner eine elektrisch leitfähige mikroporöse Schicht aufweisen, wobei die Katalysatorschicht auf der elektrisch leitfähigen mikroporösen Schicht ausgebildet ist.

[0016] Eine andere Ausführungsform der Erfindung ist auf eine Membranelektrodenanordnung gerichtet, die einen nanostrukturierten Dünnschichtkatalysator aufweist, der ein im wesentlichen gleichmäßiges Katalysatoraktivitätsprofil aufweist und mindestens eine Katalysatormassenaktivität von weniger als etwa 0,2 A/mg-Pt, eine Katalysatorbeladung von weniger als etwa 0,2 mg/cm², oder eine spezifische Massenoberfläche von weniger als etwa 50 m²/g über die Membranelektrodenanordnung von Membranelektrodenanordnungseinlaßanschlüssen zu Membranelektrodenanordnungsauslaßanschlüssen aufweist.

[0017] Gemäß eines Aspekts der Ausführungsform beträgt die Katalysatormassenaktivität weniger als etwa $0,2 \text{ A/mg-Pt}$, ist die Katalysatorbeladung größer als etwa $0,2 \text{ mg/cm}^2$ und ist die spezifische Massenoberfläche größer als etwa $50 \text{ m}^2/\text{g}$ über die Membranelektrodenanordnung von Membranelektrodenanordnungseinlaßanschlüssen zu Membranelektrodenanordnungsauslaßanschlüssen.

[0018] Gemäß eines anderen Aspekts der Ausführungsform ist die Katalysatormassenaktivität größer als etwa $0,2 \text{ A/mg-Pt}$, ist die Katalysatorbeladung kleiner als etwa $0,2 \text{ mg/cm}^2$ und ist die spezifische Massenoberfläche größer als etwa $50 \text{ m}^2/\text{g}$ über die Membranelektrodenanordnung von Membranelektrodenanordnungseinlaßanschlüssen zu Membranelektrodenanordnungsauslaßanschlüssen.

[0019] Gemäß noch eines anderen Aspekts der Ausführungsform ist die Katalysatorbeladung größer als etwa $0,2 \text{ mg/cm}^2$, und ist die spezifische Massenoberfläche kleiner als etwa $50 \text{ m}^2/\text{g}$ über die Membranelektrodenanordnung von Membranelektrodenanordnungseinlaßanschlüssen zu Membranelektrodenanordnungsauslaßanschlüssen.

[0020] Eine andere Ausführungsform der Erfindung umfaßt ein Verfahren zum Bilden von Katalysatorschichten mit einfacher Breite. Es wird eine Basiskatalysatorschicht mit mehrfacher Breite als eine Rollware gebildet, und die Basiskatalysatorschicht wird längs einer Länge der Basiskatalysatorschicht durchgeschnitten, um mehrere Katalysatorschichten mit einfacher Breite zu bilden. Es können eine oder mehrere der Katalysatorschichten mit einfacher Breite in eine MEA einer elektrochemischen Zelle eingebaut werden. Die Katalysatorschichten mit einfacher Breite weisen ein Katalysatoraktivitätsprofil auf, das eine gleichmäßige Stromdichte über die MEA während des Betriebs der Brennstoffzelle fördert. Zum Beispiel können die Katalysatorschichten mit mehrfacher Breite ein gleichmäßiges oder ein variables Katalysatoraktivitätsprofil aufweisen.

[0021] Die obige Zusammenfassung der vorliegenden Erfindung ist nicht dazu bestimmt, jede Ausführungsform oder jede Ausführung der vorliegenden Erfindung zu beschreiben. Vorteile und Errungenschaften werden zusammen mit einem vollständigeren Verständnis der Erfindung durch Bezugnahme auf die folgende detaillierte Beschreibung und die Ansprüche deutlich und verstanden werden, die in Verbindung mit den beigefügten Zeichnungen vorgenommen wird.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0022] [Fig. 1](#) stellt graphische Darstellungen einer

berechneten Stromdichte gegen die Kanalabwärtsposition x dar;

[0023] [Fig. 2](#) ist ein Ablaufplan, der ein Verfahren zum Herstellen einer Katalysatorschicht, die verwendet wird, um die Stromdichtegleichmäßigkeit zu verbessern, gemäß Ausführungsformen der Erfindung darstellt;

[0024] [Fig. 3A](#) und [Fig. 3B](#) stellen eine Katalysatorschicht mit mehrfacher Breite gemäß Ausführungsformen der Erfindung dar;

[0025] [Fig. 4A–Fig. 4J](#) stellen exemplarische Katalysatoraktivitäts- oder Beladungsprofile gemäß Ausführungsformen der Erfindung dar;

[0026] [Fig. 5](#) ist ein Ablaufplan, der ein Verfahren zum Herstellen mehrerer, mit einem Katalysator beschichteter Membranschichten mit einfacher Breite gemäß Ausführungsformen der Erfindung darstellt;

[0027] [Fig. 6A](#) und [Fig. 6B](#) stellen mit einem Katalysator beschichtete nanostrukturierte Trägerelemente dar, die zur Verwendung in verschiedenen Ausführungsformen der Erfindungen geeignet sind;

[0028] [Fig. 7A–Fig. 7C](#) sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines Querschnitts einer MEA-Oberfläche, wo die nanostrukturierte Elektroden-schicht einer mikrotexturierten Form entspricht, gemäß Ausführungsformen der Erfindung;

[0029] [Fig. 8A](#) stellt eine Brennstoffzelle dar, die eine oder mehrere Katalysatorschichten gemäß Ausführungsformen der Erfindung nutzt;

[0030] [Fig. 8B](#) stellt eine Ausführungsform einer Einheitszellenanordnung dar, die MEAs aufweist, die gemäß Ausführungsformen der Erfindung ausgebildet sind;

[0031] [Fig. 9–Fig. 12](#) stellen mögliche Systeme dar, in denen eine Brennstoffzellenanordnung genutzt werden kann, wie sie durch die Ausführungsformen hierin dargestellt wird;

[0032] [Fig. 13](#) zeigt graphische Darstellungen von potentiodynamischen Polarisationskurven von nanostrukturierten MEAs, die zwei unterschiedliche Katalysatoraktivitäten aufweisen;

[0033] [Fig. 14](#) zeigt eine Katalysatorbeladungsverteilung einer Permalloyabscheidung über eine 12 Inch breite Bahn gemäß Ausführungsformen der Erfindung;

[0034] [Fig. 15](#) stellt eine geeignete Strömungsfeldgestaltung zur Verwendung mit MEAs dar, die Katalysatorschichten aufweisen, die gemäß Ausführungs-

formen der Erfindung ausgebildet sind;

[0035] [Fig. 16A](#) und [Fig. 16B](#) stellen ein erstes Beladungsprofil, das durch eine einzelne Magnetronsputterquelle erzeugt wurde, bzw. die verwendeten Formungsabschirmungen gemäß Ausführungsformen der Erfindung dar; und

[0036] [Fig. 17A](#) und [Fig. 17B](#) stellen ein zweites Beladungsprofil, das durch eine einzelne Magnetronsputterquelle erzeugt wurde, bzw. die Formungsabschirmungen dar, die bei Versuchen, ein gleichmäßiges Beladungsprofil aufzubauen, verwendet wurden.

[0037] Während die Erfindung für verschiedene Modifikationen und alternative Formen empfänglich ist, sind deren Besonderheiten beispielhaft in den Zeichnungen gezeigt worden und werden im Detail beschrieben. Es versteht sich jedoch, daß es nicht die Absicht ist, die Erfindung auf die beschriebenen besonderen Ausführungsformen zu begrenzen. Im Gegenteil ist es die Absicht, alle Modifikationen, Äquivalente und Alternativen abzudecken, die in den Rahmen der Erfindung fallen, der durch die beigefügten Ansprüche definiert wird.

Detaillierte Beschreibung verschiedener Ausführungsformen

[0038] In der folgenden Beschreibung der dargestellten Ausführungsformen wird auf die beigefügten Zeichnungen Bezug genommen, die einen Teil hiervon bilden, und in denen veranschaulichend verschiedene Ausführungsformen gezeigt werden, in denen die Erfindung praktiziert werden kann. Es versteht sich, daß die Ausführungsformen genutzt werden können und strukturelle Änderungen vorgenommen werden können, ohne den Rahmen der vorliegenden Erfindung zu verlassen.

[0039] Die vorliegende Erfindung ist auf Komponenten, die Katalysatorschichten aufweisen, die in Membranelektrodenanordnungen (MEAs) verwendet werden, und Verfahren zum Herstellen solcher Komponenten gerichtet. Katalysatorschichten, die unter Verwendung der hierin beschriebenen Verfahren erzeugt werden, ergeben gleichmäßigere Stromverteilungen über die aktive Fläche der MEA während des Betriebs. Einige Ausführungsformen umfassen die Bildung von Katalysatorschichten, die ein variables Katalysatoraktivitätsprofil aufweisen, zum Beispiel ein Aktivitätsprofil mit einer variierenden Steigung, um die inhärenten Ungleichmäßigkeiten der Katalysatornutzung während des Betriebs einer elektrochemischen Brennstoffzelle zu kompensieren. Andere Ausführungsformen verwenden ein gleichmäßiges Katalysatoraktivitätsprofil, das einen weniger aktiven Katalysator aufweist, um eine gleichmäßigere Stromdichte über die aktive Fläche der MEA zu erzielen.

[0040] Die Katalysatoraktivität ist von verschiedenen Faktoren abhängig, die zum Beispiel die Katalysatorbeladung über die MEA von den Einlaß- zu den Auslaßanschlüssen und die Katalysatormassenaktivität umfassen. Die Katalysatormassenaktivität ist eine Funktion der spezifischen Katalysatoroberflächenaktivität und der spezifischen Katalysatormassenoberfläche. Es können ein gleichmäßiges Katalysatoraktivitätsprofil eines weniger aktiven Katalysators oder ein variables Katalysatoraktivitätsprofil erzielt werden, indem zum Beispiel irgendeiner oder alle dieser Faktoren gesteuert werden. In einigen Szenarien kann die spezifische Katalysatoroberflächenaktivität und/oder die spezifische Massenoberfläche des Katalysators variiert werden, indem die Oberflächengröße der Katalysatorträgerelemente variiert wird.

[0041] Die Katalysatoraktivität kann in Form von A/cm^2 der planaren Fläche des Katalysators definiert werden; die Katalysatormassenaktivität kann in Form von A/mg des Katalysators definiert werden, die Katalysatorbeladung kann in Form von mg des Katalysators pro cm^2 der planaren Fläche des Katalysators definiert werden; die spezifische Katalysatoroberflächenaktivität kann in Form von A pro cm^2 der effektiven Katalysatoroberflächenausdehnung definiert werden; und die spezifische Massenoberfläche kann in Form von cm^2 der effektiven Katalysatoroberflächenausdehnung pro mg des Katalysators definiert werden.

[0042] Die Katalysatoraktivitätsprofile, die in den hierin beschriebenen Ausführungsformen dargestellt werden, stellen vorteilhaft eine bessere Haltbarkeit und Lebensdauer für MEAs bereit, wie jene, die in Protonenaustauschmembran-(PEN-)Brennstoffzellen verwendet werden. Die bessere Haltbarkeit und Lebensdauer wird durch die Verwendung von Katalysatoraktivitätsprofilen erzielt, die gleichmäßigere Stromverteilungen erzeugen, die wiederum gleichmäßigere Temperaturverteilungen über die Oberfläche der MEA erzeugen. Die in den folgenden Ausführungsformen beschriebenen Katalysatoraktivitätsprofile ermöglichen einen Gradienten der Aktivität von den Reaktanteinlässen zu den Auslässen und/oder eine niedrigere Gesamtaktivität, um die Stromverteilung besser über die gesamte MEA-Oberflächengröße zu streuen.

[0043] Die Langzeithaltbarkeit und Spitzenleistung einer PEM-Brennstoffzelle werden beide durch die Gleichmäßigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten über die aktive Fläche der MEA beeinflusst. Die Gleichmäßigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten bestimmt direkt die Gleichmäßigkeit der Überspannung in der Elektrodenschicht und die Gleichmäßigkeit der Wärmeerzeugung über die aktive Fläche. Die Gleichmäßigkeit der Verteilung der Reaktionsgeschwindigkeiten hängt von der Gleichmäßigkeit der

Reaktanten (Sauerstoff an der Kathode und Wasserstoff an der Anode) über die aktive Fläche der MEA und von der Gleichmäßigkeit der lokalen Reaktivität der Katalysatoren ab. Die Verteilung von Wasser, das mit den Einlaßgasen zugeführt wird, das in der Elektrode an der Katalysatoroberfläche erzeugt wird, oder in der Gasdiffusionsschicht eingeschlossen ist, kann ebenfalls die Gleichmäßigkeit der Reaktanten und der lokalen Reaktivität der Katalysatoren beeinflussen. Wenn der Katalysator geflutet ist, dann kann den Katalysator weniger Sauerstoff erreichen. Wenn die lokale Membran (oder ein Ionomer in der Elektroden-schicht, falls es sich um einen dispergierten Katalysator handelt) zu trocken ist, dann kann die Katalysatorreaktivität verschlechtert werden. Wenn es Ungleichmäßigkeiten in der lokalen Stromdichte und Wärmeerzeugung und Feuchtigkeit gibt, dann werden einige Bereiche der MEA heißer sein als andere, ein Zustand, der zu einem vorzeitigen Ausfall führen kann. Selbst vor einem Ausfall kann die Leistung nicht optimiert werden, da einige Bereiche sehr viel größere Überspannungsverluste als andere aufweisen werden.

[0044] Das Erzielen einer wesentlichen Gleichmäßigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten ist für die Leistung und Haltbarkeit wünschenswert. Jedoch haben typische Brennstoffzellen-MEA- und Strömungsfeldgestaltungen in sich intrinsische Ungleichmäßigkeiten eingebaut. Zum Beispiel wird die Katalysatoraktivität typischerweise so hoch wie möglich gemacht, indem zum Beispiel die höchst mögliche Oberflächengröße erzielt wird, und dann eine gleichmäßige Verteilung des Katalysators über die aktive Fläche verwendet wird. Für einen gegebenen Gesamtzellenstrom wird die Zelle lokal nahe den Einläsen eine höhere Stromdichte als weiter unten an den Gaszufuhrkanälen erzeugen, weil auf diese Weise die Gesamtzellenüberspannung (Zellenspannungsverlust) minimiert wird. Dieser Effekt ist umso heftiger, je größer die Katalysatoraktivität ist. Da die lokale Wärme, die in der Brennstoffzelle erzeugt wird, direkt mit der Stromdichte in Beziehung steht, wird die Temperatur umso gleichmäßiger sein, je gleichmäßiger die Stromdichte ist. Ungleichmäßige Temperaturen und folglich lokale relative Feuchtigkeit können zu einer verschlechterten Leistung und/oder zu einem vorzeitigen Ausfall einer MEA führen.

[0045] Ausführungsformen der Erfindung umfassen Artikel und Verfahren zum Herstellen von Artikeln, die Katalysatorschichten aufweisen, die zur Erzeugung von gleichmäßigeren Stromdichten über die aktive Fläche der MEA fähig sind. Zum Beispiel kann eine gleichmäßigere Stromdichte erzielt werden, wenn ein NSTF-Katalysator verwendet wird, der ein im wesentlichen gleichmäßiges Katalysatoraktivitätsprofil eines weniger aktiven Katalysators aufweist. Katalysatoraktivitätsprofile, die die Stromdichtegleichmäßigkeit verbessern, können erzielt werden, indem die Kataly-

satormassenaktivität, die Katalysatorbeladung, die spezifische Katalysatormassenoberfläche und/oder die spezifische Katalysatormassenoberfläche gesteuert werden.

[0046] In einer Ausführung kann ein im wesentlichen gleichmäßiges Katalysatoraktivitätsprofil erzielt werden, das eine gleichmäßigere Stromdichte erzeugt, indem die Katalysatormassenaktivität bei 900 mV unter 100 kPa Sauerstoff und völliger Sättigung, $i_{m(0,9V)}$ auf weniger als etwa 0,2 A/mg-Pt begrenzt wird, was unter Verwendung bekannter Testprotokolle, zum Beispiel des Testprotokolls gemessen wird, das in „Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs“ Applied Catalysis B: Environmental 56 (2005) 9–35 beschrieben wird. In anderen Ausführungen kann ein im wesentlichen gleichmäßiges Katalysatoraktivitätsprofil erzielt werden, das die Stromdichtegleichmäßigkeit verbessert, indem die Katalysatorbeladung auf weniger als etwa 0,2 mg/cm² begrenzt wird und/oder indem die spezifische Massenoberfläche auf weniger als etwa 50 m²/g begrenzt wird.

[0047] In anderen Ausführungsformen wird ein variables Katalysatoraktivitätsprofil verwendet, um den intrinsischen Ungleichmäßigkeiten einer typischen MEA-Strömungsfeldgestaltung entgegenzuwirken. Zum Beispiel kann ein variables Katalysatoraktivitätsprofil erzielt werden, indem die Katalysatorbeladung über die MEA von den Einlaß- zu den Auslaßanschlüssen variiert wird. Die Katalysatorbeladung kann als Katalysatormasse pro MEA-Oberflächengröße, z. B. in mg Pt pro cm² der MEA ausgedrückt werden. In verschiedenen Ausführungen kann ein variables Katalysatoraktivitätsprofil erzielt werden, indem die Beladung, die spezifische Katalysatoroberflächenaktivität und/oder die spezifische Massenoberfläche des Katalysators variiert werden.

[0048] [Fig. 1](#) stellt graphische Darstellungen der berechneten Stromdichte gegen die Kanalabwärtsposition x für Proben dar, die einen Bereich von ECSA-(elektrochemischen Oberflächengrößen-)Werten aufweisen, wobei Probe A die niedrigste ECSA und Probe D die höchste ECSA aufweist. [Fig. 1](#) stellt sowohl eine ungleichmäßige Stromdichte mit erhöhter Kanalabwärtsposition als auch die Wirkung der Verwendung eines Katalysators mit niedrigerer ECSA dar. Wie in [Fig. 1](#) erkannt werden kann, kann eine gleichmäßigere Stromdichte durch die Verwendung eines Katalysators mit niedriger ECSA erzielt werden. Probe A, die einen Katalysator mit der niedrigsten ECSA verwendet, zeigt die gleichmäßigste Stromdichte der Gruppe der Proben.

[0049] Wie aus [Fig. 1](#) entnommen werden kann, wird eine elektrochemische Zelle eine höhere Stromdichte nahe der Einlässe als weiter unten an den Gaszufuhrkanälen erzeugen. Es können Katalysator-

schichten mit einer ungleichmäßigen Beladung oder Aktivitätsverteilung einschließlich einer Variation der Steigung der Beladungs- oder Aktivitätsverteilung verwendet werden, um den intrinsischen Ungleichmäßigkeiten einer typischen MEA-Strömungsfeldgestaltung entgegenzuwirken. Gemäß einiger Ausführungsformen werden Katalysatorschichten gebildet, die ein variables Katalysatoraktivitätsprofil aufweisen, wie die Katalysatoraktivitätsprofile, die in den [Fig. 4A–J](#) dargestellt werden. Die Katalysatorschichten, die für eine MEA verwendet werden, werden vorbereitet, indem eine Katalysatorschicht mit mehrfacher Breite gebildet wird, die ein Katalysatoraktivitätsprofil mit variierender Steigung aufweist, und die Schicht mit mehrfacher Breite in einzelne Breiten geschnitten wird. Diese Technik macht sich die Katalysatorbeladungsprofile mit variierender Steigung zunutze, die typischerweise mit bekannten Dünnfilmabscheidungsverfahren wie Sputtern erzeugt werden, obwohl jedes Katalysatoraktivitätsprofil erzielt werden kann.

[0050] Ein Verfahren zum Herstellen einer Katalysatorschicht, die eine verbesserte Stromdichtegleichmäßigkeit bereitstellt, gemäß Ausführungsformen der Erfindung wird durch den Ablaufplan der [Fig. 2](#) dargestellt. Es wird eine Basiskatalysatorschicht mit mehrfacher Breite, die eine Länge und eine Breite aufweist, zum Beispiel auf einem Übertragungssubstrat, einem Diffusionsstromkollektor oder einer anderen Struktur gebildet **210**. Die [Fig. 3A–B](#) stellen repräsentative Rollwarenbasiskatalysatorschichten **301**, **302** dar, die jeweils ein Katalysatoraktivitätsprofil über ihre Breiten (W) aufweisen. Zum Beispiel können in einigen Ausführungsformen die Rollwarenkatalysatorschichten **301**, **302** ein gleichmäßiges Katalysatoraktivitätsprofil aufweisen, das eine reduzierte katalytische Aktivität für eine gleichmäßigere Stromdichte erzeugt, wie oben beschrieben. In anderen Ausführungsformen können die Katalysatorschichten **301**, **302** variable Katalysatoraktivitätsprofile erzeugen, wie die Katalysatoraktivitätsprofile **410–419**, die in den [Fig. 4A–J](#) dargestellt werden. Die in den [Fig. 4A–J](#) dargestellten Katalysatoraktivitätsprofile können erzielt werden, indem die Katalysatorbeladung über die MEA von den Einlaß- zu den Auslaßanschlüssen variiert wird, und/oder indem die spezifische Katalysatoroberflächenaktivität variiert wird und/oder indem die spezifische Massenoberfläche des Katalysators variiert wird.

[0051] Die Bildung der Katalysatorschichten kann unter Verwendung verschiedener Abscheidungsverfahren durchgeführt werden, die Vakuumbeschichtungsverfahren wie Sputtern, Verdampfung, Sublimation, CVD, Bogenentladung, Ionenplattierung oder andere Verfahren umfassen. Die so gebildete Katalysatorschicht weist eine Katalysatorschicht mit mehrfacher Breite auf, die in zwei oder mehrere Abschnitte durchgeschnitten wird **220** ([Fig. 2](#)), um mehrere Ka-

talysatorschichten mit einfacher Breite zu bilden, die in MEAs eingebaut werden können.

[0052] [Fig. 3A](#) stellt eine Katalysatorschicht **301** mit doppelter Breite dar, die längs ihrer Länge an der Schnittlinie **306** in zwei **322**, **324** Katalysatorschichten mit einfacher Breite durchgeschnitten wird. [Fig. 3B](#) stellt eine Katalysatorschicht mit mehrfacher Breite **302** dar, die längs ihrer Länge an Schnittlinien **303**, **304** durchgeschnitten wird, um drei Katalysatorschichten mit einfacher Breite **332**, **334**, **336** zu bilden. Die [Fig. 4A–J](#) stellen einige repräsentative Katalysatoraktivitätsprofile dar.

[0053] Wie durch Fachleute erkannt werden wird, kann jedes Katalysatoraktivitätsprofil verwendet werden, und die Katalysatorschicht kann in jede Anzahl von Abschnitten durchgeschnitten werden. Das Katalysatoraktivitätsprofil über die Breite der Katalysatorschicht mit mehrfacher Breite kann linear (nicht gezeigt), stückweise linear (was durch die Profile **412**, **416**, und **419** dargestellt wird) oder nicht-linear sein (was durch die Profile **410**, **411**, **413**, **414**, **415**, **417**, **418** dargestellt wird). Nachdem die Basiskatalysatorschicht mit mehrfacher Breite in Abschnitte geschnitten worden ist, können die Abschnitte selbst längs ihrer Breiten oder Längen durchgeschnitten werden, um zusätzliche Segmente zu erzeugen.

[0054] In einigen Ausführungen kann das Katalysatoraktivitätsprofil bezüglich einer Schnittlinie symmetrisch sein. Eine Symmetrie bezüglich einer Schnittlinie wird durch die Katalysatoraktivitätsprofile **410**, **411**, **412** der [Fig. 4A–Fig. 4C](#) gezeigt. Die Katalysatoraktivitätsprofile **410**, **411**, **412** sind jeweils bezüglich der Schnittlinie **306** symmetrisch. Abschnitte der Katalysatoraktivitätsprofile **418** und **419**, die in den [Fig. 4I](#) und [Fig. 4J](#) dargestellt werden, sind im wesentlichen bezüglich der Schnittlinie **304** symmetrisch.

[0055] In einigen Ausführungen kann das Katalysatoraktivitätsprofil eine maximale Katalysatoraktivität (Steigung von null) längs einer Schnittlinie mit einer positiven Steigung auf einer Seite der Schnittlinie und einer negativen Steigung auf der anderen Seite der Schnittlinie aufweisen. Diese Ausführung wird durch die Aktivitätsprofile **411**, **412**, **418** und **419** in den [Fig. 4B](#), [Fig. 4C](#), [Fig. 4I](#) bzw. [Fig. 4J](#) dargestellt. Alternativ kann das Katalysatoraktivitätsprofil eine minimale Katalysatoraktivität (Steigung von null) längs einer Schnittlinie mit einer negativen Steigung auf einer Seite der Schnittlinie und einer positiven Steigung auf der anderen Seite der Schnittlinie aufweisen. Diese Ausführung wird durch das Katalysatoraktivitätsprofil **410** in [Fig. 4A](#) dargestellt.

[0056] In verschiedenen Ausführungsformen kann nach dem Durchschneiden einer Katalysatorschicht mit mehrfacher Breite jede resultierende Katalysator-

schicht **322, 324, 332, 334, 336** ein Katalysatoraktivitätsprofil mit einer variierenden Steigung über die Breite der resultierenden Katalysatorschicht aufweisen. Dieses Ergebnis wird erzielt, indem Katalysatorschichten, die die Katalysatoraktivitätsprofile **410, 411, 413, 414, 415, 417, 418** aufweisen, die jeweils in den [Fig. 4A](#), [Fig. 4B](#), [Fig. 4E](#), [Fig. 4F](#), [Fig. 4H](#) und [Fig. 4I](#) gezeigt werden, längs der Schnittlinien **303, 304**, und/oder **306** durchgeschnitten werden. Demgegenüber führt das Durchschneiden der Katalysatoraktivitätsprofile **412, 416** und **419**, die in den [Fig. 4C](#), [Fig. 4G](#) bzw. [Fig. 4J](#) gezeigt werden, zu den Katalysatorschichten **322, 324, 332, 334, 336** mit Katalysatoraktivitätsprofilen mit konstanter Steigung.

[0057] In einigen Ausführungen sind die Katalysatoraktivitätsprofile über die Katalysatorschichten mit mehrfacher Breite im wesentlichen linear oder stückweise linear, wie die Profile **412, 416** und **419**. In einigen Ausführungen sind die Katalysatoraktivitätsprofile der Katalysatorschichten mit mehrfacher Breite nichtlinear, wie die Profile **410, 411, 413, 414, 415, 417** und **418**.

[0058] Die Katalysatorschichten, die sich aus dem Schneidvorgang ergeben, können ein Katalysatoraktivitätsprofil aufweisen, das an einer Kante maximal und an einer anderen Kante minimal ist. In einigen Ausführungen kann die maximale Katalysatoraktivität durch eine Katalysatorbeladung in einem Bereich von etwa $0,05 \text{ mg/cm}^2$ bis etwa $0,4 \text{ mg/cm}^2$ erzielt werden, und die minimale Katalysatoraktivität kann durch eine Katalysatorbeladung in einem Bereich von etwa $0,04 \text{ mg/cm}^2$ bis etwa $0,2 \text{ mg/cm}^2$ erzielt werden.

[0059] Der Ablaufplan der [Fig. 5](#) stellt ein Verfahren zum Herstellen einer mit einem Katalysator beschichteten Membran gemäß Ausführungsformen der Erfindung dar. Es wird eine Basiskatalysatorschicht mit mehrfacher Breite auf einem Übertragungssubstrat gebildet **510**. Die Katalysatorschicht wird auf eine oder beide Oberflächen einer ionenleitfähigen Membran (ICM) übertragen **520**. Die Übertragung der Katalysatorschicht auf die Oberfläche der ICM umfaßt das Abscheiden der Katalysatorschicht auf der Oberfläche der ICM, um eine Zwischenanordnung zu bilden. Die Katalysatorschicht wird an die ICM gebunden, indem Druck, und optional Wärme, auf die Zwischenanordnung angewendet werden. Das Übertragungssubstrat wird in einem Delaminierungsschritt entfernt **530**, wobei eine mit einem Katalysator beschichtete Membran mit mehrfacher Breite übrig bleibt. Die mit einem Katalysator beschichtete Membran mit mehrfacher Breite wird längs einer oder mehrerer Schnittlinien durchgeschnitten **540**, um mehrere mit einem Katalysator beschichtete Membranen mit einfacher Breite (CCMs) zu bilden. In einigen Ausführungsformen können eine oder mehrere der Katalysatorschichten, die auf dem Substrat gebil-

det werden, die Zwischenanordnung und die mit einem Katalysator beschichteten Membranen mit einfacher Breite als eine Rollware ausgebildet sein.

[0060] In einigen Ausführungsformen kann die Basiskatalysatorschicht direkt auf einer Oberfläche eines Diffusionsstromkollektors (DCC) gebildet werden, um einen mit einem Katalysator beschichteten Elektrodenträger (CCEB) zu bilden. Alternativ kann die Basiskatalysatorschicht auf einem Übertragungssubstrat gebildet und dann auf eine Oberfläche eines DCC übertragen werden, um den CCEB in einer Weise zu bilden, die ähnlich zu jener ist, die in Verbindung mit [Fig. 5](#) beschrieben wird.

[0061] In einigen Ausführungsformen kann die Basiskatalysatorschicht gebildet werden, indem das Übertragungssubstrat, die ICM oder der DCC mit einem dispergierten Katalysatormaterial beschichtet werden. Typischerweise werden durch Kohlenstoff gehaltene Katalysatorpartikel verwendet. Zum Beispiel können durch Kohlenstoff gehaltene Katalysatorpartikel aus 50–90 Gew.% Kohlenstoff und 10–50 Gew.% Katalysatormetall bestehen, wobei das Katalysatormetall typischerweise Pt für die Kathode und Pt und Ru in einem Gewichtsverhältnis von 2:1 für die Anode für mit Reformat betriebene Brennstoffzellen aufweist. Der Katalysator wird typischerweise auf die ICM oder den DCC in der Form einer Katalysatorfarbe aufgetragen. Die Katalysatorfarbe weist typischerweise ein Polymerelektrolytmaterial auf, das aus demselben Material, das die ICM aufweist, bestehen kann oder nicht.

[0062] Die Katalysatorfarbe weist typischerweise eine Dispersion von Katalysatorpartikeln in einer Dispersion des Polymerelektrolyten auf. Die Farbe enthält typischerweise 5–30% Feststoffe (d. h. Polymer und Katalysator) und noch typischer 10–20% Feststoffe. Die Elektrolytdispersion ist typischerweise eine wässrige Dispersion, die zusätzlich Alkohole, Polyalkohole wie Glycerin und Ethylenglykol, oder andere Lösungsmittel wie N-Methylpyrrolidon (NMP) und Dimethylformamid (DMF) enthalten kann. Der Wasser-, Alkohol- und Polyalkoholgehalt kann eingestellt werden, um rheologische Eigenschaften der Farbe zu ändern. Die Farbe enthält typischerweise 0–50% Alkohol und 0–20% Polyalkohol. Zusätzlich kann die Farbe 0–2% eines geeigneten Dispersionsmittels enthalten. Die Farbe wird typischerweise durch Rühren mit Wärme hergestellt, dem sich eine Verdünnung auf eine beschichtbare Konsistenz anschließt.

[0063] Der Katalysator kann auf das Übertragungssubstrat, die ICM oder den DCC durch jedes geeignete Mittel aufgetragen werden, das sowohl Hand- als auch Maschinenverfahren umfaßt, einschließlich Handbürstenbeschichten, Kerbstabbeschichten, Fluidtragdüsenbeschichten, Drahtwickelstabbeschichten, Fluidtragbeschichten, Schlitzspizerakelbe-

schichten, Dreiwalzenbeschichten oder Abziehübertragung. Eine Beschichtung kann in einem Auftrag oder in mehreren Aufträgen erzielt werden.

[0064] In einigen Ausführungsformen kann die Katalysatorschicht nanostrukturierte Dünnschichten mit Trägermaterial aufweisen, die konform mit Katalysatormaterial beschichtet sind. Nanostrukturierte Trägermaterialien, die zur Verwendung in verschiedenen Ausführungsformen der Erfindungen geeignet sind, werden in den [Fig. 6A](#) und [Fig. 6B](#) dargestellt. Die Trägermaterialien können im wesentlichen gleichmäßige, jedoch nicht identische Querschnitte und hohe Verhältnisse von Länge zu Breite aufweisen. Zum Beispiel können die nanostrukturierten Trägermaterialien ein Seitenverhältnis (d. h. ein Verhältnis von Länge zu Durchmesser) von mehr als etwa 3:1 aufweisen. Die Trägermaterialien können eine Vielfalt von Orientierungen und gerade und gekrümmte Formen aufweisen (z. B. Haarkristalle, Stäbe, Kegel, Pyramiden, Kugeln, Zylinder, Latten, Röhren und dergleichen, die verdreht, gekrümmt, hohl oder gerade sein können).

[0065] Verfahren zum Herstellen nanostrukturierter Trägermaterialien werden in den gemeinsam besessenen US-Patenten 4,812,352, 5,879,827 und 6,136,412 beschrieben, die hierin durch Verweis aufgenommen sind. Verfahren zum Herstellen organischer nanostrukturierter Schichten werden offenbart in: *Materials Science and Engineering*, A158 (1992), S. 1–6; *J. Vac. Sci. Technol. A*, 5 (4), Juli/August 1987, S. 1914–16; *J. Vac. Sci. Technol. A*, 6, (3), Mai/August 1988, S. 1907–11; *Thin Solid Films*, 186, 1990, S. 327–47; *J. Mat. Sci.*, 25, 1990, S. 5257–68; *Rapidly Quenched Metals*, Proc. of the Fifth Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Würzburg, Deutschland (3–7. Sep. 1984), S. Steeb u.a., Herausg., Elsevier Science Publishers B.V., New York, (1985), S. 1117–24; *Photo. Sci. and Eng.*, 24, (4), Juli/August 1980, S. 211–16; und den US-Patenten Nr. 4,568,598, 4,340,276, wobei die Offenbarungen der Patente hierin durch Verweis aufgenommen sind. Eigenschaften von Katalysatorschichten, die Kohlenstoffnanoröhrenanordnungen verwenden, werden in „High Dispersion and Electrocatalytic Properties of Platinum on Well Aligned Carbon Nanotube Arrays“ *Carbon* 42 (2004) 191–197 offenbart.

[0066] Nanostrukturierte Trägermaterialien, die zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet sind, können Haarkristalle eines organischen Pigments, wie C.I. PIGMENT RED 149 (Perylenrot) aufweisen. Wie vorher erläutert, wird in einigen Ausführungsformen eine nanostrukturierte Katalysatorschicht auf einem Übertragungssubstrat gebildet und dann auf eine ionenleitfähige Membran oder Diffusionsstromkollektor übertragen, um eine mit einem Katalysator beschichtete Membran bzw. mit einem Katalysator beschichteten Elektrodenträger zu bilden.

[0067] Materialien, die als Substrat nützlich sind, umfassen jene, die ihre Integrität bei der Temperatur und dem ihnen auferlegten Vakuum während der Dampfabscheidungs- und Temperschritte beibehalten. Das Substrat kann flexibel oder starr, planar oder nicht planar, konvex, konkav, texturiert oder Kombinationen davon sein.

[0068] Bevorzugte Substratmaterialien umfassen organische Materialien und anorganische Materialien (einschließlich zum Beispiel Gläser, Keramiken, Metalle und Halbleiter). Bevorzugte anorganische Substratmaterialien sind Glas oder Metall. Ein bevorzugtes organisches Substratmaterial ist ein Polyimid. Besonders bevorzugt wird das Substrat, falls nichtmetallisch, mit einer 10–70 nm dicken Schicht eines elektrisch leitfähigen Metalls metallisiert, um eine statische Aufladung zu beseitigen oder nützliche optische Eigenschaften bereitzustellen. Die Schicht kann nicht zusammenhängend sein.

[0069] Repräsentative organische Substrate umfassen jene, die bei der Tempertemperatur stabil sind, zum Beispiel Polymere, wie einen Polyimidfilm (der zum Beispiel unter dem Handelsnamen „KAPTON“ von DuPont Electronics, Wilmington, Del. kommerziell erhältlich ist), hochtemperaturstabile Polyamide, Polyester, Polyamide und Polyaramide.

[0070] Metalle, die als Substrate nützlich sind, umfassen zum Beispiel Aluminium, Kobalt, Chrom, Molybdän, Nickel, Platin, Tantal oder Kombinationen davon. Keramiken, die als Substratmaterial nützlich sind, umfassen zum Beispiel Metall- oder Nichtmetalloxide wie Aluminiumoxid und Silika. Ein nützlich anorganisches Nichtmetall ist Silizium.

[0071] Das organische Material, aus dem die Nanostrukturen gebildet werden kann, kann auf das Substrat unter Verwendung von Techniken beschichtet werden, die in der Technik zum Auftragen einer Schicht eines organischen Materials auf ein Substrat bekannt sind, die zum Beispiel Dampfphasenabscheidung (z. B. Vakuumverdampfung, Sublimation und chemische Dampfabscheidung), und Lösungsbeschichten oder Dispersionsbeschichten (z. B. Tauchbeschichten, Sprühbeschichten, Schleuderbeschichten, Schaber- oder Rakelbeschichten, Stabbeschichten, Walzenbeschichten und Gießbeschichten (d. h. indem eine Flüssigkeit auf eine Oberfläche gegossen wird und die Flüssigkeit über die Oberfläche fließen gelassen wird)) umfassen. Vorzugsweise wird die organische Schicht durch physikalische Vakuumdampfabscheidung (d. h. Sublimation des organischen Materials unter einem ausgeübten Vakuum) aufgetragen.

[0072] Nützliche organische Materialien zur Herstellung von Nanostrukturen durch zum Beispiel Beschichten mit anschließendem Plasmaätzen können

zum Beispiel Polymere und Vorpolymere davon (z. B. thermoplastische Polymere wie zum Beispiel Alkyde, Melamine, Harnstoff-Formaldehyde, Diallylphthalate, Epoxide, Phenole, Polyester und Silikone; wärmehärtende Polymere wie Acrylnitril-Butadien-Styrole, Acetale, Acryle, Zellulosen, chlorierte Polyether, Ethylenvinylacetate, Fluorkohlenwasserstoffe, Ionomere, Nylons, Parylene, Phenoxyle, Polyallomere, Polyethylene, Polypropylene, Polyamidimide, Polyimide, Polycarbonate, Polyester, Polyphenylenoxide, Polystyrole, Polysulfone und Vinyle); und Organometalle (z. B. bis(η^5 -cyclopentadienyl)Eisen (II), Eisenpentacarbonyl, Rutheniumpentacarbonyl, Osmiumpentacarbonyl, Chromhexacarbonyl, Molybdänhexacarbonyl, Wolframhexacarbonyl und tris(triphenylphosphin)-Rhodiumchlorid) umfassen.

[0073] Vorzugsweise wird die chemische Zusammensetzung der auf organischem Material beruhenden nanostrukturierten Schicht dieselbe wie jene des organischen Ausgangsmaterials sein. Bevorzugte organische Materialien, die bei der Vorbereitung der nanostrukturierten Schicht nützlich sind, umfassen zum Beispiel planare Moleküle, die Ketten oder Ringe aufweisen, über die die π -Elektronendichte beträchtlich delokalisiert ist. Diese organischen Materialien kristallisieren im allgemeinen in einer Fischgrätenkonfiguration. Bevorzugte organische Materialien können allgemein als polynukleare aromatische Kohlenwasserstoffe und heterozyklische aromatische Verbindungen klassifiziert werden.

[0074] Bevorzugte polynukleare aromatische Kohlenwasserstoffe, die kommerziell erhältlich sind, umfassen zum Beispiel Naphthaline, Phenanthrene, Perylene, Anthrazene, Coronene und Pyrene. Ein besonders bevorzugter polynuklearer aromatischer Kohlenwasserstoff ist N,N'-di(3,5-xylyl)perylen-3,4,9,10 bis(dicarboximid), das kommerziell unter dem Handelsnamen „C.I. PIGMENT RED 149“ erhältlich ist, das hierin als „Perylenrot“ bezeichnet wird.

[0075] Bevorzugte heterozyklische aromatische Verbindungen, die kommerziell erhältlich sind, umfassen zum Beispiel Phthalocyanine, Porphyrine, Carbazole, Purine und Pterine. Repräsentative Beispiele heterozyklischer aromatischer Verbindungen umfassen zum Beispiel metallfreies Phthalocyanin (z. B. Dihydrogenphthalocyanin) und seine Metallkomplexe (z. B. Kupferphthalocyanin).

[0076] Die organischen Materialien sind vorzugsweise fähig, eine zusammenhängende Schicht zu bilden, wenn sie auf einem Substrat abgeschieden werden. Vorzugsweise liegt die Dicke dieser zusammenhängenden Schicht im Bereich von 1 Nanometer bis etwa eintausend Nanometer.

[0077] Die Orientierung der nanostrukturierten Ele-

mente kann durch die Substrattemperatur, die Abscheidungsgeschwindigkeit und den Auftreffwinkel während der Abscheidung der organischen Schicht beeinflusst werden. Wenn die Temperatur des Substrats während der Abscheidung des organischen Materials ausreichend hoch ist (d. h. über einer kritischen Substrattemperatur, die in der Technik mit einem Wert von einem Drittel des Siedepunkts in Grad Kelvin des organischen Materials verbunden ist), wird das abgeschiedene organische Material, entweder wenn es abgeschieden wird oder wenn es anschließend getempert wird, zufällig orientierte Nanostrukturen bilden. Wenn die Temperatur des Substrats während der Abscheidung verhältnismäßig niedrig ist (d. h. unter der kritischen Substrattemperatur), neigt das abgeschiedene organische Material dazu, gleichmäßig orientierte Nanostrukturen zu bilden, wenn es getempert wird. Wenn zum Beispiel gleichmäßig orientierte Nanostrukturen, die Perylenrot aufweisen, erwünscht sind, beträgt die Temperatur des Substrats während der Abscheidung des Perylenrots vorzugsweise etwa 0°C bis etwa 30°C. Bestimmte anschließende konforme Beschichtungsprozesse, wie Gleichspannungsmagnetronspütern und Katodenbogenentladungsvakuumprozesse können gekrümmte Nanostrukturen erzeugen.

[0078] Es kann eine optimale maximale Temperatur für unterschiedliche Filmdicken geben, um die abgeschiedene Schicht völlig in Nanostrukturen umzuwandeln. Wenn es völlig umgewandelt ist, ist die Hauptabmessung jedes nanostrukturierten Trägerelements direkt proportional zur Dicke der anfänglich abgeschiedenen organischen Schicht. Da die Nanostrukturen diskret sind, durch Abstände in der Größenordnung ihrer Querschnittsabmessungen getrennt sind und im wesentlichen gleichmäßige Querschnittsabmessungen aufweisen, und das gesamte ursprüngliche organische Filmmaterial in Nanostrukturen umgewandelt wird, läuft die Massenerhaltung darauf hinaus, daß die Längen der Nanostrukturen proportional zur Dicke der Schicht sein werden, die anfänglich abgeschieden wird. Infolge dieser Beziehung der ursprünglichen organischen Schichtdicke zu den Längen der Nanostrukturen und der Unabhängigkeit der Querschnittsabmessungen von der Länge können die Längen und Seitenverhältnisse der Nanostrukturen unabhängig von ihren Querschnittsabmessungen und Flächendichten variiert werden. Zum Beispiel ist festgestellt worden, daß die Länge der Nanostrukturen ungefähr das 10–15 fache der Dicke der dampfabgeschiedenen Perylenrotschicht ist, wenn die Dicke von etwa 0,05 bis etwa 0,2 Mikrometer reicht. Die Oberflächenausdehnung der nanostrukturierten Schicht (d. h. die Summe der Oberflächenausdehnungen der einzelnen Nanostrukturen) ist sehr viel größer als die der organischen Schicht, die anfänglich auf dem Substrat abgeschieden wird. Vorzugsweise liegt die Dicke der anfänglich abgeschiedenen Schicht im Bereich von etwa 0,03

bis etwa 0,5 Mikrometer.

[0079] Jedes einzelne nanostrukturierte Trägerelement kann monokristallin, polykristallin oder amorph sein. Die nanostrukturierte Schicht kann infolge der kristallinen Beschaffenheit und gleichmäßigen Orientierung der Nanostrukturen stark anisotrope Eigenschaften aufweisen. Die nanostrukturierten Trägerelemente können eine vertikale Abmessung, die zum Beispiel von etwa 0,6 µm bis etwa 2 µm reicht, und eine horizontale Abmessung aufweisen, die von etwa 0,025 µm bis etwa 0,06 µm reicht.

[0080] Wenn eine unzusammenhängende Verteilung der Nanostrukturen erwünscht ist, können im Abscheidungsschritt der organischen Schicht Masken verwendet werden, um selektiv spezifische Bereiche oder Regionen des Substrats zu beschichten. Andere Techniken, die in der Technik zur selektiven Abscheidung einer organischen Schicht auf spezifische Bereiche oder Regionen eines Substrats bekannt sind, können ebenfalls nützlich sein.

[0081] Im Tempersschritt wird das Substrat, auf dem eine organische Schicht beschichtet ist, in einem Vakuum für eine Zeit und bei einer Temperatur erwärmt, die ausreicht, damit die beschichtete organische Schicht eine physikalische Änderung durchmacht, wobei die organische Schicht wächst, um eine nanostrukturierte Schicht zu bilden, die eine dichte Anordnung von diskreten, orientierten monokristallinen oder polykristallinen Nanostrukturen aufweist. Eine gleichmäßige Orientierung der Nanostrukturen ist eine inhärente Folge des Temperprozesses, wenn die Substrattemperatur während der Abscheidung ausreichend niedrig ist. Es ist nicht festgestellt worden, daß es für eine anschließende Nanostrukturbildung nachteilig ist, das beschichtete Substrat vor dem Tempersschritt der Atmosphäre auszusetzen.

[0082] Wenn zum Beispiel das beschichtete organische Material Perylenrot oder Kupferphthalocyanin ist, wird das Tempern vorzugsweise in einem Vakuum (d. h. weniger als etwa 1×10^{-3} Torr) bei einer Temperatur im Bereich von etwa 160°C bis etwa 270°C durchgeführt. Die Temperzeit, die notwendig ist, um die ursprüngliche organische Schicht in die nanostrukturierte Schicht umzuwandeln, ist von der Tempertemperatur abhängig. Typischerweise ist eine Temperzeit im Bereich von etwa 10 Minuten bis etwa 6 Stunden ausreichend. Vorzugsweise liegt die Temperzeit im Bereich von etwa 20 Minuten bis etwa 4 Stunden. Ferner ist festgestellt worden, daß für Perylenrot die optimale Tempertemperatur, um die gesamte ursprüngliche organische Schicht in eine nanostrukturierte Schicht umzuwandeln, sie jedoch nicht weg zu sublimieren, mit der abgeschiedenen Schichtdicke variiert. Typischerweise liegt die Temperatur für ursprüngliche organische Schichtdicken von 0,05 bis 0,15 Mikrometer im Bereich von 245°C

bis 270°C.

[0083] Das Zeitintervall zwischen dem Dampfab-scheidungsschritt und dem Tempersschritt kann ohne eine wesentliche nachteilige Wirkung von mehreren Minuten bis zu mehreren Monaten variieren, vorausgesetzt, der beschichtete Verbundwerkstoff wird in einem abgedeckten Behälter gelagert, um eine Verunreinigung (z. B. Staub) zu minimieren. Wenn die Nanostrukturen wachsen, ändern sich die organischen Infrarotbandintensitäten, und das gerichtete Laserreflexionsvermögen fällt, was es ermöglicht, die Umwandlung zum Beispiel an Ort und Stelle durch Oberflächeninfrarotspektroskopie sorgfältig zu überwachen. Nachdem die Nanostrukturen bis zu den erwünschten Abmessungen gewachsen sind, wird die resultierende Schichtstruktur, die das Substrat und die Nanostrukturen aufweist, abkühlen gelassen, bevor sie auf atmosphärischen Druck gebracht wird.

[0084] Wenn eine gemusterte Verteilung von Nanostrukturen erwünscht ist, können Nanostrukturen selektiv vom Substrat entfernt werden, zum Beispiel durch mechanische Mittel, Vakuumprozeßmittel, chemische Mittel, Gasdruck- oder Fluidmittel, Strahlungsmittel und Kombinationen davon. Nützliche mechanische Mittel umfassen zum Beispiel das Abkratzen von Nanostrukturen vom Substrat mit einem scharfen Instrument (z. B. mit einer Rasierklinge) und das Vergießen mit einem Polymer mit anschließender Delaminierung. Nützliche Strahlungsmittel umfassen Laser- oder Lichtabtragung. Eine solche Abtragung kann zu einer gemusterten Elektrode führen. Nützliche chemische Mittel umfassen zum Beispiel das Säureätzen ausgewählter Bereiche oder Regionen der nanostrukturierten Schicht. Nützliche Vakuummittel umfassen zum Beispiel Ionensputtern und reaktives Ionenätzen. Nützliche Luftdruckmittel umfassen zum Beispiel das Wegblasen der Nanostrukturen vom Substrat mit einem Gas (z. B. Luft) oder einem Fluidstrom. Es sind auch Kombinationen des obigen möglich, wie die Verwendung von Photoresisten und Photolithographie.

[0085] Die Nanostrukturen können aus Erweiterungen des Substrats und aus demselben Material wie das Substrat bestehen, indem z. B. eine unzusammenhängende Metallmikroinselmanke auf der Oberfläche eines Polymers dampfabgeschieden wird, dann das nicht durch die Metallmikroinseln maskierte Polymermaterial durch Plasma oder reaktive Ionen weggeätzt wird, um Polymersubstratpfosten zu hinterlassen, die aus der Oberfläche vorstehen, solange sie auf die ICM übertragbar sind.

[0086] Nützliche anorganische Materialien zur Herstellung der Nanostrukturen umfassen zum Beispiel Kohlenstoff, diamantförmigen Kohlenstoff, Kohlenstoffnanoröhren, Keramiken (z. B. Metall oder Nichtmetalloxide wie Aluminiumoxid, Silika, Eisenoxid und

Kupferoxid; Metall- oder Nichtmetallnitride, wie Siliziumnitrid und Titanitrid; und Metall- oder Nichtmetallkarbide wie Siliziumkarbid; Metall- oder Nichtmetallboride wie Titanborid; Metall- oder Nichtmetallsulfide wie Kadmiumsulfid und Zinksulfid; Metallsilizide wie Magnesiumsilizid, Kalziumsilizid und Eisensilizid; Metalle (z. B. Edelmetalle wie Gold, Silber, Platin, Osmium, Iridium, Palladium, Ruthenium, Rhodium und Kombinationen davon; Übergangsmetalle wie Scandium, Vanadium, Chrom, Mangan, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zirkon und Kombinationen davon, niedrig schmelzende Metalle wie Wismut, Blei, Indium, Antimon, Zinn, Zink und Aluminium; hochschmelzende Metalle wie Wolfram, Rhenium, Tantal, Molybdän und Kombinationen davon); und Halbleitermaterialien (z. B. Diamant, Germanium, Selen, Arsen, Silizium, Tellur, Galliumarsenid, Galliumantimonid, Galliumphosphid, Aluminiumantimonid, Indiumantimonid, Indiumzinnoxid, Zinkantimonid, Indiumphosphid, Aluminiumgalliumarsenid, Zinktellurid und Kombinationen davon).

[0087] Vorzugsweise dienen eine oder mehrere Schichten des Materials, das die Nanostrukturen konform überzieht, als eine funktionelle Schicht, die wünschenswerte katalytische Eigenschaften verleiht, und außerdem eine elektrische Leitfähigkeit und mechanische Eigenschaften (die z. B. die Nanostrukturen festigt und/oder schützt, die die nanostrukturierte Schicht aufweisen), und niedrige Dampfdruckeigenschaften verleihen kann.

[0088] Das konforme Beschichtungsmaterial kann vorzugsweise ein anorganisches Material sein oder es kann ein organisches Material sein, das ein polymeres Material umfaßt. Nützliche anorganische konforme Beschichtungsmaterialien umfassen zum Beispiel jene, die oben in der Beschreibung der Nanostrukturen beschrieben werden. Nützliche organische Materialien umfassen zum Beispiel leitfähige Polymere (z. B. Polyazetylen), Polymere, die von Poly-p-xylylen abgeleitet sind, und Materialien, die zum Bilden selbstorganisierter Schichten fähig sind.

[0089] Die bevorzugte Dicke der konformen Beschichtung liegt typischerweise im Bereich von etwa 0,2 bis etwa 50 nm. Die konforme Beschichtung kann auf die nanostrukturierte Schicht unter Verwendung herkömmlicher Techniken abgeschieden werden, die zum Beispiel jene umfassen, die in den US-Patenten Nr. 4,812,352 und 5,039,561 offenbart werden, deren Offenbarungen hierin durch Verweis aufgenommen sind. Jedes Verfahren, das eine Störung der nanostrukturierten Schicht durch mechanische Kräfte vermeidet, kann verwendet werden, um die konforme Beschichtung abzuscheiden. Geeignete Verfahren umfassen zum Beispiel Dampfphasenabscheidung (z. B. Vakuumverdampfung, Sputterbeschichten und chemische Dampfabscheidung) Lösungsbeschichten oder Dispersionsbeschichten (z. B. Tauchbe-

schichten, Sprühbeschichten, Schleuderbeschichten, Gießbeschichten (d. h. indem eine Flüssigkeit auf eine Oberfläche gegossen wird und die Flüssigkeit über die nanostrukturierte Schicht fließen gelassen wird, dem sich eine Lösungsmittelfernung anschließt)), Immersionsbeschichten (d. h. Eintauchen der nanostrukturierten Schicht in eine Lösung für eine Zeit, die ausreicht, es zu ermöglichen, daß die Schicht Moleküle aus der Lösung, oder Kolloide oder andere Teilchen aus einer Dispersion adsorbiert), Elektroplattieren und stromloses Plattieren. Besonders bevorzugt wird die konforme Beschichtung durch Dampfphasenabscheidungsverfahren, wie zum Beispiel Ionensputterabscheidung, Kathodenbogenentladungsabscheidung, Dampfkondensation, Vakuumsublimation, physikalischen Dampftransport, chemischen Dampftransport, metallorganische chemische Dampfabscheidung und ionenstrahlunterstützte Abscheidung abgeschieden. Vorzugsweise ist das konforme Beschichtungsmaterial ein katalytisches Metall oder eine Metallegierung.

[0090] Für die Abscheidung einer gemusterten konformen Beschichtung werden die Abscheidungstechniken durch Mittel modifiziert, die in der Technik bekannt sind, um solche unzusammenhängende Beschichtungen zu erzeugen. Bekannte Modifikationen umfassen zum Beispiel die Verwendung von Masken, Verschlussklappen, gerichteten Ionenstrahlen und Abscheidungsquellenstrahlen.

[0091] In einigen Anwendungen bestehen Schlüsselaspekte der gebildeten nadelförmigen Nanostrukturträgerelemente darin, daß sie leicht vom anfänglichen Substrat in eine Membran übertragbar sind, um die MEA-Katalysatorelektrodenschicht zu bilden; daß sie eine höhere Gewichtsprozentbeladung der Katalysatorbeschichtung auf dem nanostrukturierten Trägerelement ermöglichen, vorzugsweise mindestens ein Verhältnis von 80 Gew.% der Katalysatorpartikeln zum kombinierten Gewicht des nanostrukturierten Trägerelements und der Katalysatorbeschichtung; daß sie eine ausreichende Zahlendichte und ein ausreichendes Seitenverhältnis aufweisen, um einen hohen Wert des Oberflächengrößenhalts für den Katalysator bereitzustellen, mindestens das 10 bis 15 fache der planaren Fläche des Substrats; und daß die Form und Orientierung der nadelförmigen Halteteilchen auf dem anfänglichen Substrat der gleichmäßigen Beschichtung mit einem Katalysator zuträglich ist.

[0092] Wichtige Aspekte der Katalysatorabscheidungsverfahren für eine Dünnschichtkatalysatorabscheidung sind, daß die Abscheidung zur Bildung dünner Katalysatorfilme führt, die polykristalline Teilchen mit Teilchengrößen im Bereich von mehreren Dutzend Nanometern, vorzugsweise im Bereich 2–50 nm aufweisen, die mindestens einen Abschnitt der Außenflächengröße der nanostrukturierten Trägerelemente

gleichmäßig überziehen.

[0093] Im allgemeinen wird der Katalysator auf den nanostrukturierten Trägerelementen an Keimbildungsstellen abgeschieden, die zu Katalysatorpartikeln wachsen. Es ist entdeckt worden, daß die Größe der resultierenden Katalysatorpartikeln eine Funktion der anfänglichen Größe des Trägerelements und des Betrags der Katalysatorbeladung ist. Für dieselbe Katalysatorbeladung in mg/cm^2 werden im Vergleich zu kürzeren Katalysatorträgern derselben Querschnittsabmessungen längere Katalysatorträger zu dünneren Katalysatorfilmen und kleineren Katalysatorpartikelgrößen führen.

[0094] Die Katalysatornutzung kann durch die Verwendung dünnerer Katalysatorfilme und kleinerer Katalysatorpartikeln in niedrigeren Beladungen des Katalysators auf kürzeren Nanostrukturträgern erhöht werden. Die Katalysatornutzung kann weiter erhöht werden, indem jene Katalysatorpartikeln in einer dünneren Oberflächenschicht angeordnet werden, die teilweise nicht in die ICM eingebettet ist. Diese Ziele können gleichzeitig erreicht werden, indem kürzere Nanostrukturträger hergestellt werden, sie mit einer niedrigeren Beladung des Katalysators beschichtet werden und die nanostrukturierten Elemente auf eine ICM so aufgetragen werden, daß sie während des Auftragungsschritts zerbrochen und fragmentiert werden, um eine dünne, teilweise eingebettete Schicht zu bilden.

[0095] Die ionenleitfähige Membran (ICM) kann aus jedem geeigneten Ionenaustauschelektrolyt zusammengesetzt sein. Die Elektrolyte sind vorzugsweise Feststoffe oder Gele. Elektrolyte, die in der vorliegenden Erfindung nützlich sind, können ionenleitfähige Materialien umfassen, wie Polymerelektrolyte und Ionenaustauschharze. Die Elektrolyte sind vorzugsweise protonenleitende Ionomere, die zur Verwendung in Protonenaustauschmembranbrennstoffzellen geeignet sind.

[0096] Copolymere von Tetrafluorethylen (TFE) und ein Comonomer gemäß der Formel: $\text{FSO}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}(\text{CF}_3)\text{-CF}_2\text{-O-CF}=\text{CF}_2$ sind bekannt und werden in Sulfonsäureform, d. h. wobei die FSO_2 -Endgruppe zu HSO_3^- hydrolysiert ist, unter dem Handelsnamen NAFION[®] durch DuPont Chemical Company, Wilmington, Delaware vertrieben. NAFION[®] wird üblicherweise bei der Herstellung von Polymerelektrolytmembranen zur Verwendung in Brennstoffzellen verwendet. Copolymere von Tetrafluorethylen (TEE) und ein Comonomer gemäß der Formel: $\text{FSO}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF}=\text{CF}_2$ sind ebenfalls bekannt und werden in Sulfonsäureform, d. h. wobei die FSO_2 -Endgruppe zu HSO_3^- hydrolysiert ist, bei der Herstellung von Polymerelektrolytmembranen zur Verwendung in Brennstoffzellen verwendet. Ganz besonders bevorzugt werden Copolymere von Tetra-

fluorethylen (TEE) und $\text{FSO}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CF-CF}_2$, wobei die FSO_2 -Endgruppe zu HSO_3^- hydrolysiert ist.

[0097] Ionenleitfähige Materialien, die in der Erfindung nützlich sind, können Komplexe eines Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzes oder einer Protonensäure mit einem oder mehreren polaren Polymeren wie einem Polyether, Polyester oder Polyimid, oder Komplexe eines Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzes oder einer Protonensäure mit einem Netzwerk oder vernetzten Polymer sein, das das obige polare Polymer als ein Segment enthält. Nützliche Polyether umfassen: Polyoxyalkylene, wie Polyethylenglykol, Polyethylenglykolmonoether, Polyethylenglykoldiether, Polypropylenglykol, Polypropylenglykolmonoether und Polypropylenglykoldiether; Copolymere dieser Polyether, wie Poly(oxyethylen-co-oxypropylen)glykol, poly(oxyethylen-co-oxypropylen)glykolmonoether, und Poly(oxyethylen-co-oxypropylen)glykoldiether; Kondensationsprodukte von Ethylendiamin mit den obigen Polyoxyalkylenen; Ester wie Phosphorsäureester, aliphatische Karbonsäureester oder aromatische Karbonsäureester der obigen Polyoxyalkylene. Es ist in der Technik bekannt, daß Copolymere von z. B. Polyethylenglykol mit Dialkylsiloxanen, Polyethylenglykol mit Maleinsäureanhydrid, oder Polyethylenglykolmonoethylether mit Methacrylsäure eine ausreichende Ionenleitfähigkeit aufweisen, um in einer ICM der Erfindung nützlich zu sein.

[0098] Nützliche komplexbildende Reagenzien können Alkalimetallsalze, Erdalkalimetallsalze, und Protonensäuren und Protonensäuresalze umfassen. Gegenionen, die in den obigen Salzen nützlich sind, können das Halogenion, Perchlorion, Thiocyanation, Trifluoromethansulfonion, Borfluorion und dergleichen sein. Repräsentative Beispiele solcher Salze umfassen Lithiumfluorid, Natriumiodid, Lithiumiodid, Lithiumperchlorat, Natriumthiocyanat, Lithiumtrifluoromethansulfonat, Lithiumborfluorid, Lithiumhexafluorophosphat, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Trifluoromethansulfonsäure, Tetrafluorethylensulfonsäure, Hexafluorbutansulfonsäure und dergleichen, sind jedoch nicht darauf beschränkt.

[0099] Ionenaustauschharze, die in der vorliegenden Erfindung als Elektrolyte nützlich sind, umfassen Kohlenwasserstoff- und Fluorkohlenwasserstoffharze. Kohlenwasserstoff-Ionenaustauschharze können Phenol- oder Sulfonsäureharze, Kondensationsharze wie Phenolformaldehyd, Polystyrol, Styroldivinylbenzencopolymere, Styrolbutadiencopolymere, Styroldivinylbenzenvinylchloridterpolymere und dergleichen umfassen, die durch Sulfonierung mit einer Kationenaustauschfähigkeit durchdrungen sind, oder durch Chloromethylierung mit anschließender Umwandlung in das entsprechend quaternäre Amin mit einer Anionenaustauschfähigkeit durchdrungen sind.

[0100] Fluorkohlenwasserstoff-Ionenaustauschharze können Hydrate eines Tetrafluorethylen-Perfluorsulfonylethoxyvinylethers oder tetrafluorethylenhydroxylierte (Perfluorvinylether) Copolymere umfassen. Wenn zum Beispiel an der Kathode einer Brennstoffzelle Oxidations- und/oder Säurebeständigkeit wünschenswert ist, werden Fluorkohlenwasserstoff-Harze mit einer Sulfon-, Karbon- und/oder Phosphorsäurefunktionalität bevorzugt. Fluorkohlenwasserstoffharze weisen typischerweise eine ausgezeichnete Beständigkeit gegen eine Oxidation durch Halogen, starke Säuren und Basen auf und können für Verbundwerkstoff-Elektrolytmembranen vorzuziehen sein, die in der Erfindung nützlich sind. Eine Familie von Fluorkohlenwasserstoffharzen mit einer Sulfonsäuregruppenfunktionalität sind die NAFION®-Harze.

[0101] Andere Fluorkohlenwasserstoff-Ionenaustauschharze, die in der Erfindung nützlich sein können, umfassen (Co)Polymere von Olefinen, die Arylperfluoralkylsulfonylimid-Kationenaustauschgruppen enthalten, mit der allgemeinen Formel (I): $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{ArSO}_2-\text{N}-\text{SO}_2(\text{C}_{1+n}\text{F}_{3+2n})$, wobei n 0–11, vorzugsweise 0–3, und ganz besonders bevorzugt 0 ist, und wobei Ar jede substituierte oder unsubstituierte zweiwertige Arylgruppe, vorzugsweise monozyklisch, und ganz besonders bevorzugt eine zweiwertige Phenylgruppe ist, die hierin als Phenyl bezeichnet wird. Ar kann alle substituierte oder unsubstituierte aromatische Teile umfassen, einschließlich Benzen, Naphthalen, Anthrazen, Phenanthren, Inden, Fluoren, Cyclopentadien und Pyren, wobei die Teile vorzugsweise ein Molekulargewicht von 400 oder weniger und besonders bevorzugt 100 oder weniger aufweisen. Ar kann mit jeder Gruppe substituiert werden, die hierin definiert wird. Ein solches Harz ist p-STSI, ein ionenleitfähiges Material, das von einer Polymerisation mit freien Radikalen von Styrolyltrifluormethylsulfonylimid (STSI) mit der Formel (II): Styrolyl- $\text{SO}_2\text{N}^--\text{SO}_2\text{CF}_3$ abgeleitet wird.

[0102] ICMS können auch Verbundstoffmembranen sein, die ein poröses Membranmaterial aufweisen, das mit irgendeinem der oben beschriebenen Elektrolyte kombiniert wird. Es kann jede geeignete poröse Membran verwendet werden. Poröse Membranen, die als Verstärkungsmembranen der Erfindung nützlich sind, können aus jeder Konstruktion bestehen, die eine ausreichende Porosität aufweist, um es zu ermöglichen, daß mindestens eine flüssige Lösung eines Elektrolyts dort hinein diffundiert oder aufgenommen wird, und eine ausreichende Festigkeit aufweist, um den Betriebsbedingungen in einer elektrochemischen Zelle standzuhalten. Vorzugsweise weisen poröse Membranen, die in der Erfindung nützlich sind, ein Polymer auf, das gegenüber den Bedingungen in der Zelle inert ist, wie ein Polyolefin oder ein halogeniertes, vorzugsweise fluoriertes, Poly(vinyl)Harz. Es können expandierte PTFE-Membranen verwendet werden, wie Poreflon™, hergestellt

durch Sumitomo Electric Industries, Inc., Tokio, Japan, und Tetratex™, hergestellt von Tetratex, Inc., Feasterville, Pa.

[0103] Poröse Membranen, die in der vorliegenden Erfindung nützlich sind, können mikroporöse Filme umfassen, die durch Verfahren zur thermisch induzierten Phasentrennung (TIPS) vorbereitet werden, wie z. B. in den US-Patenten Nr. 4,539,256, 4,726,989, 4,867,881, 5,120,594 und 5,260,360 beschrieben, deren Lehren hierin durch Verweis aufgenommen werden. TIPS-Filme weisen eine Vielzahl von beabstandeten, zufällig dispergierten, gleichachsigen, ungleichmäßig geformten Teilchen eines thermoplastischen Polymers auf, das optional mit einer Flüssigkeit beschichtet ist, die mit dem Polymer bei der Kristallisationstemperatur des Polymers nicht mischbar ist, vorzugsweise in der Form eines Films, einer Membran oder eines Folienmaterials. Mikroporen, die durch die Teilchen definiert werden, weisen vorzugsweise eine ausreichende Größe auf, um es zu ermöglichen, daß der Elektrolyt darin enthalten ist.

[0104] Polymere, die zur Vorbereitung von Filmen durch den TIPS-Prozeß geeignet sind, umfassen thermoplastische Polymere, thermosensitive Polymere und Mischungen dieser Polymere, solange die gemischten Polymere kompatibel sind. Thermosensitive Polymere, wie Polyethylen (UHMWPE) mit ultrahohem Molekulargewicht können nicht direkt schmelzverarbeitet, können aber in der Gegenwart eines Streckmittels, das deren Viskosität zur Schmelzverarbeitung ausreichend senkt, schmelzverarbeitet werden.

[0105] Geeignete Polymere umfassen zum Beispiel kristallisierbare Vinylpolymere, Kondensationspolymere und Oxidationspolymere. Repräsentative kristallisierbare Vinylpolymere umfassen zum Beispiel Polyethylen mit hoher und niedriger Dichte, Polypropylen, Polybutadien, Polyacrylate wie Poly(methylmethacrylat), fluorhaltige Polymere wie Poly(vinylidenfluorid) und dergleichen. Nützliche Kondensationspolymere umfassen zum Beispiel Polyester wie Poly(ethylenterephthalat) und Poly(butylenterephthalat), Polyamide, einschließlich vieler Mitglieder der Nylon™-Familie, Polycarbonate und Polysulfone. Nützliche Oxidationspolymere umfassen zum Beispiel Poly(phenylenoxid) und Poly(etherketon). Gemische von Polymeren und Copolymeren können ebenfalls nützlich in der Erfindung sein. Bevorzugte Polymere zur Verwendung als Verstärkungsmembranen der Erfindung umfassen aufgrund ihrer Beständigkeit gegen eine Hydrolyse und Oxidation kristallisierbare Polymere, wie Polyolefine und fluorhaltige Polymere. Bevorzugte Polyolefine umfassen Polyethylen mit hoher Dichte, Polypropylen, Ethylenpropylenocopolymere und Poly(vinylidenfluorid).

[0106] Wo er verwendet wird, kann der Diffusions-

stromkollektor (DCC) aus Materialien bestehen, die zur Sammlung von elektrischem Strom von der Elektrode fähig sind, während sie Reaktantgase hindurchgehen lassen. Die DCCs stellen einen porösen Zugang der gasförmigen Reaktanten und von Wasserdampf zum Katalysator und der Membran bereit, und sammeln außerdem den elektronischen Strom, der in der Katalysatorschicht zur Versorgung der äußeren Last erzeugt wird. Diffusionsstromkollektoren umfassen eine mikroporöse Schicht (MPL) und eine Elektrodenträgerschicht (EBL), wo die MPL zwischen der Katalysatorschicht und der EBL angeordnet ist.

[0107] Die Kohlenstoff-Faseraufbauten der DCCs weisen im allgemeinen raue und poröse Oberflächen auf, die eine niedrige Bindungsadhäsion mit Katalysatorschichten aufweisen. Um die Bindungsadhäsion zu erhöhen und/oder um eine Wasserführung bereitzustellen, ist die MPL auf die Oberfläche der EBLs beschichtet. Dies glättet die rauhen und porösen Oberflächen der EBLs, was eine gute Bindungsadhäsion mit den Katalysatorschichten bereitstellt.

[0108] Die EBLs können aus jedem geeigneten, elektrisch leitfähigen porösen Substrat bestehen, wie Kohlenstoff-Faseraufbauten (z. B. gewebte und nicht gewebte Kohlenstoff-Faseraufbauten). Beispiele kommerziell erhältlicher Kohlenstoff-Faseraufbauten umfassen handelsbezeichnetes „AvGarb P50“ Kohlenstoff-Faserpapier von Ballard Material Products, Lowell, MA; „Toray“ Kohlenstoffpapier, das von ElectroChem, Inc., Woburn, MA erhalten werden kann; „SpectraCarb“ Kohlenstoffpapier von Spectracorp, Lawrence, MA; „AFN“ nicht gewebter Kohlenstoffstoff von Hollingsworth & Vose Company, East Walpole, MA; und „Zoltek“ Kohlenstoffstoff von Zoltek Companies, Inc., St. Louis, MO. EBLs können außerdem behandelt werden, um hydrophobe Eigenschaften zu erhöhen oder zu verleihen. Zum Beispiel können EBLs mit hochfluorierten Polymeren wie Polytetrafluorethylen (PTFE) und fluoriertem Ethylenpropylen (FEP) behandelt werden.

[0109] Nanostrukturierte Trägerelemente, die hierin beschrieben werden, können direkt auf die Oberfläche der ICM aufgetragen werden, müssen jedoch nicht in ihrer Gesamtheit eingebettet werden. Die nanostrukturierten Elemente können nur so weit wie notwendig eingebettet werden, um eine feste Haftung zwischen den Teilchen und der ICM zu erzeugen. Während so viel wie 99% des Volumens der nanostrukturierten Elemente in die ICM eingebettet sein können, sind vorzugsweise nicht mehr als 95% des Volumens der nanostrukturierten Elemente in der ICM enthalten, und besonders bevorzugt nicht mehr als 90%. Ganz besonders bevorzugt befindet sich mindestens die Hälfte des Volumens der nanostrukturierten Elemente außerhalb der ICM. In einigen Ausführungsformen kann jedes nanostrukturierte Element teilweise in und teilweise außerhalb der ICM

liegen. In anderen Ausführungsformen kann ein Teil des gesamten Bestands der nanostrukturierten Elemente in der ICM und ein Teil außerhalb liegen, wobei einige Teilchen eingebettet, andere nicht eingebettet und andere teilweise eingebettet sind.

[0110] Die nanostrukturierten Elemente können teilweise in die Oberfläche der ICM in einer einzigen Orientierung oder in beliebige Richtungen eingebettet sein. Im erstgenannten Fall können die mit einem Katalysator beschichteten Trägerteilchen parallel zur Oberfläche der ICM orientiert sein, so daß im Prinzip nur Katalysator auf einer Seite der Trägerteilchen den festen Polymerelektrolyt berührt, oder sie können mehr oder weniger senkrecht zur ICM-Oberfläche orientiert sein, und es ist ein Bruchteil ihrer Länge in die ICM-Oberfläche eingebettet, oder die mit einem Katalysator beschichteten nadelförmigen Trägerteilchen können irgendeine Zwischenposition oder Kombination von Positionen aufweisen. Ferner können die nanostrukturierten Elemente zerbrochen oder zermalmte sein, um sowohl ihre Größe weiter zu reduzieren als auch eine weitere Verdichtung der Elektroden-schicht zuzulassen. Vorzugsweise überzieht für eine gute Protonenleitung ein Ionomer die nadelförmigen Trägerelemente, jedoch bleiben für einen guten Reaktantzugang zu der Katalysatoroberfläche Lücken zwischen den mit einem Katalysator beschichteten nadelförmigen Trägerelementen.

[0111] Prozesse, die zum Auftragen der Katalysator-teilchen auf die Membran geeignet sind, um die MEA zu bilden, umfassen statisches Pressen mit Wärme und Druck, oder zur kontinuierlichen Walzenproduktion, Laminieren, Quetschwalzen oder Kalandrieren, dem sich eine Delaminierung des anfänglichen Katalysatorträgerfilmsubstrats von der ICM-Oberfläche anschließt, die die Katalysator-teilchen eingebettet läßt.

[0112] Nanostrukturierte Elemente, die auf einem Substrat gehalten werden, können auf die ICM übertragen und an ihr befestigt werden, indem mechanischer Druck und optional Wärme ausgeübt werden und anschließend das ursprüngliche Substrat entfernt wird. Es kann jede geeignete Druckquelle eingesetzt werden. Es kann eine hydraulische Presse eingesetzt werden. Vorzugsweise kann der Druck durch eine oder eine Reihe von Quetschwalzen ausgeübt werden. Dieser Prozeß ist auch auf einen kontinuierlichen Prozeß anwendbar, wobei entweder eine Flachbettpresse in einem Wiederholungsbetrieb oder Walzen in einem kontinuierlichen Betrieb eingesetzt werden. Es können Unterlegplatten, Abstandshalter und andere mechanische Vorrichtungen, die zwischen der Quelle des Drucks und dem Teilchensubstrat liegen, für die gleichmäßige Verteilung des Drucks eingesetzt werden. Die Elektrodenteilchen werden vorzugsweise auf einem Substrat gehalten, das auf die ICM-Oberfläche aufgetragen wird, so daß

die Teilchen die Membranoberfläche berühren. In einer Ausführungsform kann eine ICM zwischen zwei Folien von polyimidgestützten nanostrukturierten Filmen von mit einem Katalysator beschichteten nanostrukturierten Elementen angeordnet werden, die an der ICM angeordnet werden. Es werden ferner zur gleichmäßigen Verteilung des Drucks zusätzliche Schichten nicht beschichteter Polyimid- und PTFE-Folien auf jeder Seite der Schichtanordnung geschichtet, und schließlich wird ein Paar rostfreier Stahlunterlagenplatten außerhalb dieser Anordnung angeordnet. Das Substrat wird nach dem Pressen entfernt, wobei die Elektrodenteilchen an der ICM befestigt hinterlassen werden. Alternativ können die Elektrodenteilchen frei von jedem Substrat und ohne Einschluß irgendeines zusätzlichen Ionomers direkt auf die ICM-Oberfläche aufgetragen und dann in die Oberfläche gepreßt werden.

[0113] Der Druck, die Temperatur und die Dauer des Pressens können aus jeder Kombination bestehen, die ausreicht, um die nanostrukturierten Elemente teilweise in die Membran einzubetten. Die genauen Bedingungen, die verwendet werden, hängen teilweise von der Beschaffenheit der verwendeten nanostrukturierten Elemente ab.

[0114] In einer Ausführungsform werden verhältnismäßig kurze nanostrukturierte Träger, die mit einer niedrigeren Beladung des Katalysators beschichtet sind, unter Druck und Wärme auf eine ICM aufgetragen, so daß sie während des Auftragungsschritts zerbrochen und fragmentiert werden, um eine dünne teilweise eingebettete Schicht zu bilden. Vorzugsweise ist die resultierende Schicht weniger als etwa 2 Mikrometer dick; besonders bevorzugt weniger als 1,0 Mikrometer, und ganz besonders bevorzugt weniger als 0,5 Mikrometer dick. Nanostrukturierte Elemente, die in diesem Verfahren nützlich sind, weisen vorzugsweise eine Länge von weniger als 1,0 Mikrometer und besonders bevorzugt eine Länge von weniger als 0,6 Mikrometer auf, und die Beladung des Katalysators für die nanostrukturierten Elemente, die in diesem Verfahren nützlich sind, beträgt weniger als 0,2 mg/cm² der Haarkristallsubstratfläche, vorzugsweise weniger als 0,1 mg/cm². In dieser Ausführungsform wird vorzugsweise ein Druck zwischen 90 und 900 MPa verwendet. Ganz besonders bevorzugt wird ein Druck von zwischen 180 und 270 MPa verwendet.

[0115] Vorzugsweise liegt die Preßtemperatur zwischen 80°C und 300°C, und ganz besonders bevorzugt zwischen 100°C und 150°C. Die Preßzeit beträgt vorzugsweise mehr als 1 Sekunde und ganz besonders bevorzugt etwa eine Minute. Nach dem Laden in die Presse kann es ermöglicht werden, daß sich die MEA-Komponenten bei niedrigen oder keinem Druck vor dem Pressen an die Preßtemperatur angleichen. Alternativ können die MEA-Komponenten in einem Ofen oder einer anderen Vorrichtung

vorgewärmt werden, die für diesen Zweck geeignet ist. Vorzugsweise werden die MEA-Komponenten für 1–10 Minuten vor dem Pressen vorgewärmt. Die MEA kann vor oder nach dem Entfernen aus der Presse abgekühlt werden. Die Andruckplatten der Presse können wassergekühlt sein oder durch irgendein anderes geeignetes Mittel gekühlt sein. Vorzugsweise wird die MEA für 1–10 Minuten abgekühlt, während sie in der Presse noch unter Druck steht. Die MEA wird vorzugsweise vor dem Entfernen aus der Presse auf unter etwa 50°C abgekühlt. Es kann optional eine Presse verwendet werden, die Vakuumandruckplatten einsetzt.

[0116] In einer anderen Ausführungsform kann die MEA bei Raumtemperatur und Drücken zwischen 9 und 900 MPa durch Vorbehandlung der ICM mit dem geeigneten Lösungsmittel gebildet werden. Demgegenüber erfordert der Stand der Technik erhöhte Temperaturen, um eine innige Bindung zwischen der Katalysator/Ionomer-Schicht und der ICM zu erhalten. Indem eine Perfluorsulfonsäurepolymermembranoberfläche kurz einem Lösungsmittel, vorzugsweise Heptan ausgesetzt wird, können diese, mit einem Katalysator beschichteten, nanostrukturierten Trägerteilchen bei Raumtemperatur vom Trägersubstrat auf die ICM übertragen und teilweise in sie eingebettet werden.

[0117] In dieser Ausführungsform wird vorzugsweise ein Druck zwischen 9 und 900 MPa verwendet. Ganz besonders bevorzugt wird ein Druck zwischen 45 und 180 MPa verwendet. Vorzugsweise beträgt die Preßtemperatur Raumtemperatur, d. h. etwa 25°C, kann jedoch irgendwo zwischen 0° und 50°C liegen. Die Preßzeit beträgt vorzugsweise mehr als 1 Sekunde und ganz besonders bevorzugt zwischen 10 Sekunden und etwa einer Minute. Da das Pressen bei Raumtemperatur stattfindet, sind keine Vorwärmung oder Nachpreßabkühlung erforderlich.

[0118] Die ICM wird durch irgendein Mittel, einschließlich Immersion, Kontakt mit einem gesättigten Material, Sprühen oder Kondensation von Dampf, jedoch vorzugsweise durch Immersion vorbehandelt, indem sie kurz dem Lösungsmittel ausgesetzt wird. Überschüssiges Lösungsmittel kann nach der Vorbehandlung abgeschüttelt werden. Es kann jede Dauer der Aussetzung verwendet werden, die die ICM nicht beeinträchtigt, jedoch wird eine Dauer von mindestens einer Sekunde bevorzugt. Das verwendete Lösungsmittel kann aus apolaren Lösungsmitteln, Heptan, Isopropanol, Methanol, Azeton, IPA, C₈F₁₇SO₃H, Oktan, Ethanol, THF, MEK, DMSO, Cyclohexan oder Cyclohexanon ausgewählt werden. Apolare Lösungsmittel werden bevorzugt. Heptan wird ganz besonders bevorzugt, da festgestellt wird, daß es die optimalen Benetzungs- und Trocknungsbedingungen aufweist und eine vollständige Übertragung der nanostrukturierten Katalysatoren auf die ICM-Oberflä-

che ermöglicht, ohne zu bewirken, daß die ICM aufquillt oder sich verzieht. Diese Vorbehandlung der ICM kann mit allen Katalysatorpartikeln verwendet werden und ist nicht auf nanostrukturierte Elemente beschränkt, obwohl sie die bevorzugten Katalysatorpartikeln sind.

[0119] Es ist entdeckt worden, daß die dünnen Elektrodenschichten mit Mikrostrukturen versehen werden können, die Merkmale aufweisen, die im Bereich von 1–50 Mikrometern bemessen sind, so daß die Katalysatormembranoberfläche ebenfalls mit diesen Mikrostrukturen unterteilt ist. Die [Fig. 7A–Fig. 7C](#) sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines Querschnitts einer solchen, mit einem Katalysator beschichteten Membran-(CCM-)Oberfläche, wo die nanostrukturierte Elektrodenschicht einer mikrotexturierten Form von 25 Mikrometer hohen Gipfeln und Tälern entspricht, die bei 500×, 5000× bzw. 30000× aufgenommen sind. Die tatsächliche Elektrodenoberflächenausdehnung pro planare Einheitsfläche der CCM (normal zur Aufsichtungsachse der CCM gemessen) ist um den geometrischen Oberflächengrößenfaktor des mikrotexturierten Substrats erhöht. In dem Beispiel, das in [Fig. 7A](#) dargestellt wird, beträgt dieser Faktor 1,414, oder die Quadratwurzel von zwei, da jeder Teil der Oberfläche unter einem 45°-Winkel zur Normalen zur Ebene des MCTS angeordnet ist. Zusätzlich kann die Merkmalsgröße der Mikrostrukturen im Vergleich zur Dicke der ICM verhältnismäßig klein gemacht werden.

[0120] Die Mikrostrukturen können durch jedes effektive Verfahren vermittelt werden. Ein bevorzugtes Verfahren ist es, die Nanostrukturen auf einem Ausgangssubstrat zu bilden, das mikrotexturiert ist, das hierin als ein mikrotexturiertes Katalysatorübertragungssubstrat (MCTS) bezeichnet wird. Die Mikrostrukturen werden der CCM während des Schritts des Übertragens der nanostrukturierten Elemente auf die ICM vermittelt, und bleiben zurück, nachdem das Ausgangssubstrat abgestreift ist. Die Bedingungen der Bildung der Nanostruktur und der CCM sind dieselben wie oben beschrieben. Ein anderes Verfahren ist es, die Mikrostruktur in eine gebildete CCM einzuprägen oder zu formen. Es ist nicht notwendig, daß die Mikrostrukturen gleichmäßig geometrisch sind. Zufällig bemessene und angeordnete Merkmale können demselben Zweck dienen.

[0121] Die Zunahme der tatsächlichen Katalysatorfläche pro Einheits-CCM-Volumen durch Mikrostrukturieren der Katalysatorelektrodenfläche kann erzielt werden, wenn die Katalysatorschicht ausreichend dünn ist, etwa eine Größenordnung dünner als die Größe der Mikrostrukturmerkmale, und jene Mikrostrukturmerkmale kleiner als die Dicke der Ionenaustauschmembran sind. Zum Beispiel kann die Dicke der Katalyseoberflächenregion der ICM in dieser Erfindung 2 Mikrometer oder kleiner sein. Die Breite der

mikrotexturierten Merkmale kann etwa 12 Mikrometer betragen, und die Gipfel-Tal-Höhe der mikrotexturierten Merkmale kann etwa 6 Mikrometer betragen, und die Dicke der ICM-Membran kann 25 Mikrometer oder größer sein.

[0122] Wenn die Mikrostrukturen durch die Verwendung eines mikrotexturierten Substrats für die nanostrukturierten Trägerelemente dieser Erfindung vermittelt werden, tauchen zwei weitere Vorteile im Prozeß zum Auftragen des Katalysators und Bilden der CCM auf. In einigen Ausführungsformen besteht ein Schlüsselaspekt der Trägerelemente dieser Erfindung für Membranübertragungsanwendungen, z. B. Brennstoffzellen und/oder Elektrolysegeräte, darin, daß sie auf ein Substrat aufgetragen werden, von dem sie auf die Membranoberfläche übertragen werden. Diese Anforderung kann zu Trägerelementen führen, die leicht von einem ebenen Substrat abgebürstet oder beschädigt werden, indem ein solches ebenes Substrat um einen Kern gewickelt wird, wie es in einen kontinuierlichen Bahnbeschichtungsprozeß geschehen würde. Wenn die nanostrukturierten Katalysatorträgerelemente auf einem mikrotexturierten Substrat vorhanden sind, kann die Möglichkeit einer Beschädigung verhindert werden, da sich die überwiegende Mehrheit der sehr viel kleineren, mit einem Katalysator beschichteten Trägerelementen in den Tälern unter den Gipfeln befinden wird, die sie vor einer Beschädigung beim Aufrollen schützen werden. Ein zweiter Prozeßvorteil, der durch das mikrotexturierte Substrat bereitgestellt wird, kann im Prozeß des Übertragens der Katalysatorträgerelemente in die ICM-Oberfläche verwirklicht werden. Häufig können Wärme und Druck verwendet werden, und das Entfernen von Luft aus der Grenzfläche beim Beginn des Preßprozesses kann wichtig sein, wie durch das Anwenden eines Vakuums. Wenn von großen Stücken eines planaren Substrats übertragen wird, das die Katalysatorträgerelemente trägt, kann Luft zwischen der ICM und dem Trägersubstrat eingeschlossen werden. Wenn die mikrotexturierten Gipfel vorhanden sind, um die ICM und das Substrat während der Evakuierung getrennt mit einem Abstand anzuordnen, kann es ermöglicht werden, daß diese Luft in den Momenten effektiver entfernt wird, genau bevor die Preßübertragung beginnt.

[0123] Die Katalysatorschichten der vorliegenden Erfindung sind in elektrochemischen Vorrichtungen wie Brennstoffzellen, Batterien, Elektrolysegeräten, elektrochemischen Reaktoren, wie Chloralkalitrennmembranen, oder Gas-, Dampf- oder Flüssigkeitssensoren besonders nützlich, die Membranelektroden verwenden, die für den unmittelbaren Zweck optimiert sind.

[0124] MEAs, die unter Verwendung der Katalysatorschichten der vorliegenden Erfindung gebildet werden, können in Brennstoffzellenanordnungen und

Stapeln variierender Typen, Konfigurationen und Techniken eingebaut werden. Eine typische Brennstoffzelle wird in [Fig. 8A](#) dargestellt. Eine Brennstoffzelle ist eine elektrochemische Vorrichtung, die Wasserstoffbrennstoff und Sauerstoff aus der Luft vereinigt, um Elektrizität, Wärme und Wasser zu erzeugen. Brennstoffzellen nutzen keine Verbrennung, und als solche erzeugen Brennstoffzellen wenig, wenn überhaupt gefährliche Abwässer. Brennstoffzellen wandeln Wasserstoffbrennstoff und Sauerstoff direkt in Elektrizität um und können mit sehr viel höheren Wirkungsgraden als zum Beispiel elektrische Verbrennungsgeneratoren betrieben werden.

[0125] Die in [Fig. 8A](#) gezeigte Brennstoffzelle **10** weist benachbart einer Anode **14** einen DCC **12** auf. Benachbart der Anode **14** befindet sich eine ionenleitfähige Membran (ICM) **16**. Es ist eine Kathode **18** benachbart der ICM **16** angeordnet, und ein zweiter DCC **19** ist benachbart der Kathode **18** angeordnet. Im Betrieb wird Wasserstoffbrennstoff in den Anodenabschnitt der Brennstoffzelle **10** eingeleitet, der durch den ersten DCC **12** und über die Anode **14** geht. An der Anode **14** wird der Wasserstoffbrennstoff in Wasserstoffionen (H^+) und Elektronen (e^-) getrennt.

[0126] Die ICM **16** läßt nur die Wasserstoffionen oder Protonen durch die ICM **16** zum Kathodenabschnitt der Brennstoffzelle **10** gehen. Die Elektronen können nicht durch die ICM **16** gehen und fließen stattdessen durch einen äußeren elektrischen Stromkreis in der Form elektrischen Stroms. Dieser Strom kann eine elektrische Last **17**, wie einen Elektromotor versorgen, oder kann zu einer Energiespeichervorrichtung wie einer wiederaufladbaren Batterie geleitet werden.

[0127] Sauerstoff strömt in die Kathodenseite der Brennstoffzelle **10** über den zweiten DCC **19**. Wenn der Sauerstoff über die Kathode **18** geht, vereinigen sich Sauerstoff, Protonen und Elektronen, um Wasser und Wärme zu erzeugen.

[0128] Einzelne Brennstoffzellen, wie jene, die in [Fig. 8A](#) gezeigt werden, können als Einheitsbrennstoffzellenanordnungen gepackt werden, wie unten beschrieben wird. Die Einheitsbrennstoffzellenanordnungen, die hierin als Einheitszellenanordnungen (UCAs) oder Mehrzellenanordnungen (MCAs) bezeichnet werden, können mit einer Anzahl anderer UCAs/MCAs kombiniert werden, um einen Brennstoffzellenstapel zu bilden. Die UCAs/MCAs können elektrisch in Reihe geschaltet werden, wobei die Anzahl der UCAs/MCAs im Stapel die Gesamtspannung des Stapels bestimmt, und die aktive Oberflächengröße jeder der Zellen den Gesamtstrom bestimmt. Die gesamte elektrische Leistung, die durch einen gegebenen Brennstoffzellenstapel erzeugt wird, kann bestimmt werden, indem die Gesamtstapelspannung mit dem Gesamtstrom multipliziert wird.

[0129] Nun auf [Fig. 8B](#) bezugnehmend, wird eine Ausführungsform einer UCA dargestellt, die gemäß einer PEM-Brennstoffzellentechnik ausgeführt ist. Wie in [Fig. 8B](#) gezeigt wird, weist eine Membranelektrodenanordnung (MEA) **25** der UCA **20** fünf Komponentenschichten auf. Eine ICM-Schicht **22** ist zwischen einem Paar DCCs angeordnet. Eine Anode **30** ist zwischen einem ersten DCC **24** und der Membran **22** angeordnet, und eine Kathode **32** ist zwischen der Membran **22** und einem zweiten DCC **26** angeordnet. Alternativ kann die UCA zwei oder mehr MEAs enthalten, um eine Mehrzellenanordnung (MCA) zu bilden.

[0130] In einer Konfiguration ist eine ICM-Schicht **22** so hergestellt, daß sie eine Anodenkatalysatorschicht **30** auf einer Oberfläche und eine Kathodenkatalysatorschicht **32** auf der anderen Oberfläche aufweist. Diese Struktur wird häufig als eine Katalysatorbeschichtete Membran oder CCM bezeichnet. Gemäß einer anderen Konfiguration sind die ersten und zweiten DCCs **24**, **26** so hergestellt, daß sie eine Anoden- bzw. eine Kathodenkatalysatorschicht **30**, **32** aufweisen. In noch einer anderen Konfiguration kann eine Anodenkatalysatorbeschichtung **30** teilweise auf dem ersten DCC **24** und teilweise auf einer Oberfläche der ICM **22** angeordnet sein, und eine Kathodenkatalysatorbeschichtung **32** kann teilweise auf dem zweiten DCC **26** und teilweise auf der anderen Oberfläche der ICM **22** angeordnet sein.

[0131] Die DCCs **24**, **26** werden typischerweise aus einem Kohlenstoff-Faserpapier oder nicht gewebten Material oder Webstoff hergestellt. Abhängig vom Produktaufbau können die DCCs **24**, **26** Kohlenstoffteilchenbeschichtungen auf einer oder beiden Seiten aufweisen. Die DCCs **24**, **26** können, wie oben erläutert, so hergestellt werden, daß sie eine Katalysatorbeschichtung enthalten oder ausschließen.

[0132] In der besonderen Ausführungsform, die in [Fig. 8B](#) gezeigt wird, wird die MEA **25** zwischen einem ersten Kantendichtsystem **34** und einem zweiten Kantendichtsystem **36** angeordnet gezeigt. Benachbart der ersten und zweiten Kantendichtsysteme **34** und **36** befinden sich Strömungsfeldplatten **40** bzw. **42**. Jede der Strömungsfeldplatten **40**, **42** weist ein Feld von Gasströmungskanälen **43** und Anschlüssen **45** auf, durch die Wasserstoff- und Sauerstoffzufuhrbrennstoffe gehen. In der in [Fig. 8B](#) dargestellten Konfiguration sind Strömungsfeldplatten **40**, **42** als monopolare Strömungsfeldplatten konfiguriert, in denen eine einzelne MEA **25** dazwischen angeordnet ist.

[0133] Die Kantendichtsysteme **34**, **36** stellen die notwendige Abdichtung im UCA-Paket bereit, um die verschiedenen Fluid(Gas/Flüssigkeits-)Transport und -Reaktionsbereiche davor zu isolieren, sich gegenseitig zu verunreinigen und aus der UCA **20** un-

passend auszutreten, und können ferner für eine elektrische Isolation und Kompressionskontrolle mit fester Sperre zwischen den Strömungsfeldplatten **40**, **42** sorgen.

[0134] Die [Fig. 9–Fig. 11](#) stellen verschiedene Brennstoffzellensysteme zur Stromerzeugung dar, die Brennstoffzellenanordnungen enthalten können, die Katalysatorschichten aufweisen, die ausgebildet sind, wie hierin beschrieben. Das in [Fig. 9](#) gezeigte Brennstoffzellensystem **1000** stellt eines der vielen möglichen Systeme dar, in der eine Brennstoffzellenanordnung, wie sie durch die Ausführungsformen hierin dargestellt wird, genutzt werden kann.

[0135] Das Brennstoffzellensystem **1000** weist einen Brennstoffprozessor **1004**, ein Leistungsteil **1006** und eine Stromaufbereitungs Vorrichtung **1008** auf. Der Brennstoffprozessor **1004**, der einen Brennstoffreformer aufweist, nimmt einen Quellbrennstoff auf, wie Erdgas, und verarbeitet den Quellbrennstoff, um einen wasserstoffreichen Brennstoff zu erzeugen. Der wasserstoffreiche Brennstoff wird dem Leistungsteil **1006** zugeführt. Im Stromerzeugungsabschnitt **1006** wird der wasserstoffreiche Brennstoff in den Stapel der UCAs des (der) Brennstoffzellenstapel eingeleitet, die im Leistungsteil **906** enthalten sind. Es ist auch eine Luftzufuhr zum Stromerzeugungsabschnitt **1006** vorgesehen, die für den (die) Stapel von Brennstoffzellen eine Sauerstoffquelle bereitstellt.

[0136] Der (die) Brennstoffzellenstapel des Stromerzeugungsabschnitts **1006** erzeugen Gleichstrom, nutzbare Wärme und reines Wasser. In einem regenerativen System kann etwas oder alles des Nebenprodukts Wärme verwendet werden, um Dampf zu erzeugen, der wiederum durch den Brennstoffprozessor **1004** verwendet werden kann, um seine verschiedenen Verarbeitungsfunktionen auszuführen. Der durch den Stromerzeugungsabschnitt **1006** erzeugte Gleichstrom wird zur Stromaufbereitungs Vorrichtung **1008** übertragen, die den Gleichstrom zur anschließenden Verwendung in Wechselstrom oder in Gleichstrom mit einer anderen Spannung umwandelt. Es versteht sich, daß die Wechselstromumwandlung in einem System nicht enthalten sein braucht, das Ausgangsgleichstrom bereitstellt.

[0137] [Fig. 10](#) stellt eine Brennstoffzellenstromversorgung **1100** dar, die eine Brennstoffzufuhreinheit **1105**, einen Brennstoffzellenstromerzeugungsabschnitt **1106** und eine Stromaufbereitungs Vorrichtung **1108** aufweist. Die Brennstoffzufuhreinheit **1105** weist einen Vorratsbehälter auf, der Wasserstoffbrennstoff enthält, der dem Brennstoffzellenstromerzeugungsabschnitt **1106** zugeführt wird. Im Leistungsteil **1106** wird der Wasserstoffbrennstoff zusammen mit Luft oder Sauerstoff in den (die) Brennstoffzellenstapel eingeleitet, die im Stromerzeugungsab-

schnitt **1106** enthalten sind.

[0138] Der Stromerzeugungsabschnitt **1106** des Brennstoffzellenstromversorgungssystems **1100** erzeugt Gleichstrom, nutzbare Wärme und reines Wasser. Der durch den Stromerzeugungsabschnitt **1106** erzeugte Gleichstrom kann zur Umwandlung von Gleich- in Wechselstrom oder Umwandlung von Gleichstrom in Gleichstrom, falls erwünscht, zur Stromaufbereitungs Vorrichtung **1108** übertragen werden. Das in [Fig. 24](#) dargestellte Brennstoffzellenstromversorgungssystem **1100** kann zum Beispiel als ein stationärer oder tragbarer Wechsel- oder Gleichstromgenerator ausgeführt werden.

[0139] In der in [Fig. 11](#) dargestellten Ausführung verwendet ein Brennstoffzellensystem Strom, der durch eine Brennstoffzellenstromversorgung erzeugt wird, um Strom bereitzustellen, um einen Computer zu betreiben. Wie in Verbindung mit [Fig. 11](#) beschrieben, weist ein Brennstoffzellenstromversorgungssystem eine Brennstoffzufuhreinheit **1205** und einen Brennstoffzellenstromerzeugungsabschnitt **1206** auf. Die Brennstoffzufuhreinheit **1205** liefert Wasserstoffbrennstoff an den Brennstoffzellenstromerzeugungsabschnitt **1206**. Der (die) Brennstoffzellenstapel des Stromerzeugungsabschnitts **1206** erzeugen Strom, der verwendet wird, um einen Computer **1210**, wie einen Desktop oder Laptop zu betreiben.

[0140] In einer anderen Ausführung, die in [Fig. 12](#) dargestellt wird, wird Strom aus einem Brennstoffzellenstromversorgung verwendet, um ein Automobil **1310** zu betreiben. In dieser Konfiguration liefert eine Brennstoffzufuhreinheit **1305** Wasserstoffbrennstoff an einen Brennstoffzellenstromerzeugungsabschnitt **1306**. Der (die) Brennstoffzellenstapel des Leistungsteils **1306** erzeugen Strom, der verwendet wird, um einen Motor **1308** zu betreiben, der mit einem Antriebsmechanismus des Automobils **1310** gekoppelt ist.

Beispiel 1 – Verwendung eines Katalysators mit niedrigerer Aktivität für eine größere Gleichmäßigkeit

[0141] Wie vorher erläutert, ist eine Art, eine gleichmäßigere Verteilung von Stromdichten und Temperaturen über die aktive Fläche der MEA zu erhalten, eine gleichmäßige Verteilung eines weniger aktiven Katalysators zu verwenden, indem z. B. die Aktivität des Katalysators auf eine ECSA oder ein Oberflächenvergrößerungsfaktor-(SEE-)Maximum, zum Beispiel ein Maximum von $50 \text{ cm}^2/\text{cm}^2$ Oberflächenvergrößerung pro planare Einheitsfläche für einen dispergierten Katalysator begrenzt wird. [Fig. 13](#) zeigt graphische Darstellungen von potentiodynamischen Polarisationskurven aus einer nanostrukturierter MEA mit unterschiedlichen Katalysatoraktivitäten an der Kathode und Anode. In diesem Beispiel unterscheiden sich die Beladung, spezifische Katalysator-

oberflächenaktivität und die spezifische Katalysatormassenoberfläche. Die nanostrukturierte MEA weist zwei unterschiedliche Katalysatoren an der Anode und der Kathode auf, so daß wenn sie umgekehrt werden, jeder unter denselben Bedingungen gemessen werden könnte.

[0142] In [Fig. 13](#) weist die nanostrukturierte MEA 0,1 mg/cm² Pt auf einer Seite und 0,15 mg/cm² Pt in einem ternären PtNiFe-Katalysator als die andere Seite auf. Der Oberflächenvergrößerungsfaktor (SEF) des reinen Pt beträgt etwa 10 und des ternären Pt-Permalloys etwa 18. Die Polarisationskurven wurden zuerst mit dem PtNiFe an der Kathode erhalten, und dann wurden die Gasströme und die Zuleitungen umgekehrt, um das PtNiFe an der Brennstoffzellenanode anzuordnen. Wie zu erkennen ist, ergibt der Kathodenkatalysator mit dem höheren SEE eine beträchtlich bessere Leistung in der kinetischen Region über 0,75 Volt, jedoch eine schlechtere Leistung im Massentransportbegrenzungsbereich über 1 A/cm². Ohne durch eine Theorie gebunden zu sein, wird im Fall mit dem Katalysator mit dem höheren SEE an der Kathode, obwohl in beiden Fällen derselbe Durchschnittsstrom von zum Beispiel 1,1 A/cm² durch die Zelle erzeugt wird, der Strom durch eine kleinere effektive Fläche der MEA erzeugt, so daß die Wassererzeugungsgeschwindigkeit pro Einheitsfläche in dieser aktiven Fläche höher ist, was zu einer schlimmeren Überflutung und folglich einer höheren Überspannung führt.

[0143] Die durch [Fig. 13](#) dargestellten Beispiele zeigen, daß um eine gleichmäßigere Verteilung des erzeugten Wassers und folglich eine weniger ernste Überflutung zu erhalten, es besser ist, eine gleichmäßige Verteilung eines weniger aktiven Katalysators (mit niedrigerem SEE) zu verwenden.

Beispiel 2 – Gradientenkatalysatoraktivität zur verbesserten Leistung und Gleichmäßigkeit

[0144] Um entweder eine gleichmäßigere Verteilung der Temperatur und des Wassers zu erhalten, was die Haltbarkeit direkt beeinflussen wird, ist es vorteilhaft, eine gleichmäßige Verteilung eines Katalysators mit niedrigerer Aktivität zu verwenden, wie durch Beispiel 1 gezeigt. Wie jedoch in [Fig. 13](#) zu sehen ist, bewirkt dies, daß sich die Leistung in der kinetisch kontrollierten Region über etwa 0,75 Volt im Vergleich zu dem verschlechtert, was mit einem aktiveren Katalysator erzielt werden könnte. Daher ist es die Herausforderung, die Ungleichmäßigkeiten der Reaktivität zu beseitigen, jedoch auch die Leistung bei allen Spannungen zu optimieren.

[0145] Eine Lösung für dieses Problem ist es, einen Gradienten der Katalysatoraktivität längs der Richtung vom Einlaß zu den Strömungsfeldern zu ihren Auslässen zu verwenden. Das Erhalten einer niedri-

geren Katalysatoraktivität nahe des Einlasses, wo die Reaktantkonzentrationen höher sind, und einer höheren Katalysatoraktivität nahe der Auslässe, wo die Reaktantkonzentrationen (infolge sowohl des Verbrauchs als auch des stärker angesammelten Wassers der Erzeugung an der Kathode) niedrigerer sind, wird die lokalen Reaktionsgeschwindigkeiten, die Stromdichte und die Temperaturen dazu zwingen, von den Einlässen zu den Auslässen des Strömungsfelds gleichmäßiger zu sein. Eine Variation der Katalysatoraktivität kann erzielt werden, indem eine variierende ECSA erhalten wird, was wiederum durch die Verwendung einer variablen Beladung des Katalysators erhalten wird.

[0146] Für einen durch Kohlenstoff gehaltenen dispergierten Katalysator wäre eine Art, einen Gradienten in der Katalysatoraktivität von einer Seite einer MEA zur anderen zu erhalten, eine ungleichmäßige Beladung der Katalysator/Ionomer-haltigen Tinte von einer Seite der MEA zur anderen zu beschichten, so daß an der Seite, die den Einlässen der fertigen Brennstoffzellenanordnung am nächsten liegt, die Beladung am kleinsten ist. In einem Bahnbeschichtungsprozeß könnte dies geschehen, indem eine Düsenbeschichtungsvorrichtung verwendet wird, die einen Dickengradienten der nassen Tinte über die Bahnbreite aufträgt.

[0147] Für die nanostrukturierten Dünnfilm-(NSTF-)Katalysatoren kann ein besonders nützliches Herstellungsverfahren, um eine Variation der Katalysatorbeladung oder Aktivität zu erhalten, automatisch während einer Sputterabscheidung des Katalysators auf den nanostrukturierten Träger PR149 erzielt werden, indem ermöglicht wird, daß die Abscheidungsgeschwindigkeit auf einer sich bewegenden Bahn (das Übertragungssubstrat) in der Mitte der Bahn höher als an den Kanten ist. Dies ist die natürliche Neigung für lineare Abscheidungsquellen wie planare oder zylindrische Magnetronen, da die Mitte abgeschiedenes Material von beiden Seiten der Sputtertargets erhält, während die Kante es nicht tut. Tatsächlich wird häufig eine Maskierung verwendet, um eine gleichmäßige Abscheidung quer zur Bahn zu erhalten. Diese Maskierung reduziert die Gesamtab-scheidungsgeschwindigkeit, was die effektiven Ausbeuten der Targets senkt, daher ist es wünschenswert, daß es nicht notwendig ist, eine Maske zu verwenden, wie in dieser Erfindung. [Fig. 14](#) zeigt eine Verteilung einer Permalloyabscheidung über eine 12 Inch breite Bahn. Wenn nur ein einziges Katalysatormaterial verwendet würde, wie Pt, ist das Ergebnis eine Katalysatorbeladung, die in der Mitte der Bahn höher als an den Kanten ist, und nach der Übertragung dieses Katalysators auf eine PEM-Membran, wie durch Laminierung zwischen Kalandrierwalzen, eine CCM (mit einem Katalysator beschichtete Membran), die eine höhere Beladung in der Mitte als an den Kanten aufweist. Wenn diese CCM-Rolle eine

Breite $2W$ aufweisen würde, und die Mitte hinab gespalten würde, dann würde das zwei CCM-Rollen jeweils mit einer Breite W erzeugen, die eine höhere Beladung von Pt an einer Kante als an der anderen Kante aufweisen. Zum Beispiel könnte eine 10 Inch breite laminierte CCM in zwei 5 Inch breite Rollen gespalten werden. Wenn nun MEAs aus dieser beschichteten Rolle hergestellt werden, indem rechteckige Stücke abgeschnitten werden und sie mit DCCs zu einem Stapel montiert werden, der Strömungsfeldverteilungen aufweist, die im allgemeinen die Gase von einer Kante der MEA zur anderen parallel zur Richtung des Gradienten der Katalysatorbeladung auf der CCM verteilen, würde das erwünschte Ergebnis erzielt. Ein Beispiel einer geeigneten Strömungsfeldgestaltung wird in [Fig. 15](#) gezeigt, die aus 4 Zickzackströmungsfeldern von 50 cm^2 , mit Einlässen auf einer Seite der rechteckigen aktiven Fläche von 200 cm^2 , und Auslässen auf der anderen Seite besteht.

[0148] Ein Beispiel eines Katalysatorbeladungsgradienten gemäß einer Ausführungsform weist $0,1 \text{ mg/cm}^2$ Pt an der Eintrittskante der CCM und $0,2 \text{ mg/cm}^2$ auf der Austrittsseite der CCM auf, so daß der Durchschnitt $0,15 \text{ mg/cm}^2$ beträgt. Die Katalysatorverteilung zwischen der Eintrittskante und der Austrittskante könnte jede Verteilung sein. Offensichtlich könnte die Menge des Katalysators an den Kanten jede erwünschte Menge sein.

[0149] In den bevorzugten Ausführungen kann ein Mischmetallkatalysator verwendet werden, wie ein ternärer Pt-Permalloykatalysator, in dem das Permalloy (80% Ni, 20% Fe) und Pt in 1:1-Volumenverhältnissen vorliegen, annähernd wie in der gemeinsam besessenen US-Patentanmeldungsveröffentlichung Nummer 2005069755A, die hierin durch Verweis aufgenommen ist. In dieser Konfiguration kann das Pt/Permalloy-Verhältnis die effektive Aktivität des Katalysators bestimmen. Ein Gradient der Katalysatoraktivität kann erzielt werden, indem das Pt/Permalloy-Verhältnis über die Breite der CCM variiert wird. Ein Gradient der Katalysatoraktivität kann auch erreicht werden, indem das Permalloytarget unterschiedlich zum Pt maskiert ist.

[0150] Die [Fig. 16A](#) und [Fig. 17A](#) stellen zwei repräsentative Beladungsprofile quer zur Bahn für eine einzelne Quelle zusammen mit repräsentativen Vorlagen der verwendeten Formungsabschirmungen, [Fig. 16B](#) und [Fig. 17B](#) dar.

[0151] [Fig. 16A](#) stellt das Beladungsprofil dar, das durch eine einzelne Magnetronsputterquelle ohne jegliche Formungsabschirmungen erzeugt wird. Die Katalysatorbeladungsverteilung zeigt den erwarteten großen breiten Spitzenwert in der Mitte des Substrats. [Fig. 16B](#) zeigt die verwendeten Abschirmungen. Die Abmessung der Quelle (das helle Rechteck)

ist 15" breit, und die Öffnung in der Abschirmung (dunkles Rechteck) ist 12" breit. Die gepunktete Linie ist die Sputter-„Rennbahn“, wo die Abscheidung herührt.

[0152] [Fig. 17A](#) stellt eine andere Abscheidungsverteilung und eine entsprechende Abschirmung ([Fig. 18B](#)) dar. Indem etwas der Abscheidung an den Enden verdeckt wird, wird die Mitte relativ zu den Enden hochgezogen. Die durch die [Fig. 16A](#) und [Fig. 17A](#) dargestellten Katalysatorabscheidungen sind sehr unterschiedlich.

[0153] Der letzte Datensatz ([Fig. 17A](#)) ist auf $\pm 5\%$ über 10 Inch gleichmäßig.

[0154] Die vorhergehende Beschreibung der verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung ist zum Zweck der Veranschaulichung und Beschreibung präsentiert worden. Sie ist nicht dazu bestimmt, erschöpfend zu sein oder die Erfindung auf die präzise Form zu beschränken, die offenbart wird. Es sind viele Modifikationen und Variationen angesichts der obigen Lehre möglich. Es ist beabsichtigt, daß der Rahmen der Erfindung nicht durch diese detaillierte Beschreibung, sondern vielmehr durch die hierzu beigefügten Ansprüche begrenzt wird.

Zusammenfassung

[0155] Es werden Komponenten, die Katalysatorschichten aufweisen, die in Membranelektrodenanordnungen (MEAs) verwendet werden, und Verfahren zum Herstellen solcher Komponenten beschrieben. Die Katalysatorschichten ergeben gleichmäßigere Stromverteilungen über die aktive Fläche der MEA während des Betriebs. Die Katalysatorschichten können ein gleichmäßiges Katalysatoraktivitätsprofil eines weniger aktiven Katalysators aufweisen, um eine gleichmäßigere Stromdichte über die aktive Fläche der MEA zu erzielen. Die Katalysatorschichten können ein variables Aktivitätsprofil, wie ein Aktivitätsprofil mit einer variierenden Steigung aufweisen, um die inhärenten Nichtlinearitäten der Katalysatornutzung während des Betriebs einer elektrochemischen Brennstoffzelle zu kompensieren. Erwünschte variable Katalysatoraktivitätsprofile können zum Beispiel erzielt werden, indem die Katalysatorbeladung über die MEA von Einlaß- zur Auslaßanschlüssen variiert wird, oder indem die Oberflächengröße der Katalysatorbeladung variiert wird, oder indem die Oberflächengröße der Katalysatorträgerelementen variiert wird.

ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

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

Zitierte Patentliteratur

- US 4812352 [0065, 0089]
- US 5879827 [0065]
- US 6136412 [0065]
- US 4568598 [0065]
- US 4340276 [0065]
- US 5039561 [0089]
- US 4539256 [0103]
- US 4726989 [0103]
- US 4867881 [0103]
- US 5120594 [0103]
- US 5260360 [0103]
- US 2005069755 A [0149]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Materials Science and Engineering, A158 (1992), S. 1–6 [0065]
- J. Vac. Sci. Technol. A, 5 (4), Juli/August 1987, S. 1914–16 [0065]
- J. Vac. Sci. Technol. A, 6, (3), Mai/August 1988, S. 1907-11 [0065]
- Thin Solid Films, 186, 1990, S. 327-47 [0065]
- J. Mat. Sci., 25, 1990, S. 5257-68 [0065]
- Rapidly Quenched Metals, Proc. of the Fifth Int. Conf. an Rapidly Quenched Metals, Würzburg, Deutschland (3–7. Sep. 1984), S. Steeb u.a., Herausg., Elsevier Science Publishers B.V., New York, (1985), S. 1117–24 [0065]
- Photo. Sci. and Eng, 24, (4), Juli/August 1980, S. 211–16 [0065]
- „High Dispersion and Electrocatalytic Properties of Platinum an Well Aligned Carbon Nanotube Arrays" Carbon 42 (2004) 191–197 [0065]

Patentansprüche

1. Verfahren, das eine mit einem Katalysator beschichtete Polymerelektrolytmembran betrifft, das aufweist:

Bilden einer Katalysatorschicht auf einem Substrat, wobei die Katalysatorschicht eine Breite und eine Länge aufweist, wobei die Katalysatorschicht ein variables Katalysatoraktivitätsprofil über die Breite der Katalysatorschicht aufweist;

Abscheiden der Katalysatorschicht benachbart einer Polymerelektrolytmembran (PEM), um eine Zwischenanordnung zu bilden;

Ausüben von Druck auf die Zwischenanordnung, der ausreicht, die Katalysatorschicht an die PEM zu binden;

Entfernen des Substrats, um eine mit einem Katalysator beschichtete Membran mit mehrfacher Breite zu erzeugen; und

Zerschneiden der mit einem Katalysator beschichteten Membran mit mehrfacher Breite längs der Länge der Katalysatorschicht, um mit einem Katalysator beschichtete Membranen mit einfacher Breite zu bilden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Bilden der Katalysatorschicht, die das variable Katalysatoraktivitätsprofil aufweist, das Bilden der Katalysatorschicht aufweist, die eine variable Katalysatorbelastung aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Bilden der Katalysatorschicht, die das variable Katalysatoraktivitätsprofil aufweist, das Bilden der Katalysatorschicht aufweist, die eine variable Oberflächenausdehnung einer Katalysatorbeschichtung aufweist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Bilden der Katalysatorschicht, die das variable Katalysatoraktivitätsprofil aufweist, das Bilden der Katalysatorschicht aufweist, die eine variable Oberflächenausdehnung von Katalysatorträgerelementen aufweist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Bilden der Katalysatorschicht das Bilden einer nanostrukturierten Dünnschichtkatalysatorschicht aufweist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei das Bilden der nanostrukturierten Dünnschichtkatalysatorschicht das Beschichten eines Katalysatormaterials auf eine Schicht nanostrukturierter Trägerelemente aufweist.

7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Bilden der Katalysatorschicht auf dem Substrat das Bilden der Katalysatorschicht auf einem mikrotexturierten Substrat aufweist.

8. Verfahren nach Anspruch 1, das ferner das Zerschneiden der mit einem Katalysator beschichteten Membranen mit einfacher Breite aufweist, um kleinere mit einem Katalysator beschichtete Membranen zu bilden.

nen zu bilden.

9. Verfahren nach Anspruch 1, wobei jede mit einem Katalysator beschichtete Membran mit einfacher Breite mit einer höheren Katalysatoraktivität an einer ersten Kante der mit einem Katalysator beschichteten Membran mit einfacher Breite relativ zu einer niedrigeren Katalysatoraktivität an einer zweiten Kante der mit einem Katalysator beschichteten Membran mit einfacher Breite verbunden ist.

10. Verfahren nach Anspruch 9, das ferner das Einbauen einer oder mehrerer, mit einem Katalysator beschichteter Membranen mit einfacher Breite in eine Brennstoffzelle aufweist, wobei die Brennstoffzelle ein Strömungsfeld mit Einlässen und Auslässen aufweist, wobei die erste Kante dem Strömungsfeldauslaß am nächsten liegt und die zweite Kante dem Strömungsfeldeinlaß am nächsten liegt, und wobei die höhere Katalysatoraktivität an der ersten Kante der mit einem Katalysator beschichteten Membran mit einfacher Breite relativ zur niedrigeren Katalysatorbelastung an der zweiten Kante der mit einem Katalysator beschichteten Membran mit einfacher Breite eine im wesentlichen gleichmäßige Stromdichte längs der mit einem Katalysator beschichteten Membran mit einfacher Breite während des Betriebs der Brennstoffzelle bereitstellt.

11. Verfahren nach Anspruch 1, wobei mindestens eine der Katalysatorschicht, die auf dem Substrat gebildet wird, der Zwischenanordnung und der mit einem Katalysator beschichtete Membranen mit einfacher Breite als eine Rollware ausgebildet ist.

12. Verfahren nach Anspruch 1, das ferner das Abscheiden erster und zweiter Diffusionsstromkollektoren benachbart zu gegenüberliegenden Seiten einer mit einem Katalysator beschichteten Membran mit einfacher Breite aufweist, um eine Membranelektrodenanordnung zu bilden.

13. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das variable Katalysatoraktivitätsprofil über die Breite der Katalysatorschicht eine variierende Steigung aufweist.

14. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das variable Katalysatoraktivitätsprofil längs einer Schnittlinie der mit einem Katalysator beschichteten Membran mit mehrfacher Breite eine Steigung von im wesentlichen null aufweist.

15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei das variable Katalysatoraktivitätsprofil auf einer Seite der Schnittlinie eine positive Steigung und auf einer anderen Seite der Schnittlinie eine negative Steigung aufweist.

16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei das variable Katalysatoraktivitätsprofil mit einer ersten Kata-

lysatoraktivität längs der Schnittlinie und einer zweiten Katalysatoraktivität an Kanten längs der Länge der Katalysatorschicht verbunden ist.

17. Verfahren nach Anspruch 16, wobei die erste Katalysatoraktivität relativ zur zweiten Katalysatoraktivität kleiner ist.

18. Verfahren nach Anspruch 16, wobei die erste Katalysatoraktivität relativ zur zweiten Katalysatoraktivität größer ist.

19. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Katalysatorschicht Platin aufweist.

20. Verfahren zum Herstellen von Katalysatorschichten für Membranelektrodenanordnungen, das aufweist:

Bilden einer Basiskatalysatorschicht mit mehrfacher Breite, die ein variables Katalysatorbeladungsprofil längs einer Breite der Basiskatalysatorschicht aufweist; und

Zerschneiden der Basiskatalysatorschicht längs einer Länge der Basiskatalysatorschicht, um mehrere Katalysatorschichten zu bilden.

21. Verfahren nach Anspruch 20, wobei: das Bilden der Basiskatalysatorschicht das Bilden der Basisschicht aufweist, wobei das variable Katalysatorbeladungsprofil im wesentlichen symmetrisch zu einer Symmetrielinie ist, die längs der Länge der Katalysatorschicht verläuft; und das Zerschneiden der Basiskatalysatorschicht das Zerschneiden der Basisschicht längs der Symmetrielinie aufweist.

22. Verfahren nach Anspruch 20, wobei die variable Katalysatorbeladung eine variierende Steigung aufweist.

23. Verfahren nach Anspruch 20, wobei das variable Katalysatorbeladungsprofil nichtlinear ist.

24. Verfahren nach Anspruch 20, wobei das Bilden der Basiskatalysatorschicht das Bilden der Basiskatalysatorschicht auf einem Substrat aufweist.

25. Verfahren nach Anspruch 20, das ferner aufweist: Übertragen der Basiskatalysatorschicht auf eine Polymerelektrolytmembran; und Entfernen des Substrats von der Basiskatalysatorschicht.

26. Verfahren nach Anspruch 20, wobei: das Bilden der Basiskatalysatorschicht das Bilden der Basiskatalysatorschicht auf einem Diffusionsstromkollektor aufweist; und das Zerschneiden der Basiskatalysatorschicht das Zerschneiden der Basiskatalysatorschicht und des

Diffusionsstromkollektors aufweist.

27. Artikel, der eine Katalysatorschicht aufweist, die eine Breite und eine Längsachse aufweist, wobei die Katalysatorschicht ein Katalysatoraktivitätsprofil mit einer variierenden Steigung über die Breite der Katalysatorschicht aufweist.

28. Artikel nach Anspruch 27, wobei das Katalysatoraktivitätsprofil bezüglich der Längsachse im wesentlichen symmetrisch ist.

29. Artikel nach Anspruch 27, der ferner ein Substrat aufweist, wobei die Katalysatorschicht auf dem Substrat ausgebildet ist.

30. Artikel nach Anspruch 29, wobei das Substrat eine mikrotexturierte Oberfläche aufweist.

31. Artikel nach Anspruch 27, wobei die Katalysatorschicht eine nanostrukturierte Dünnschicht aufweist.

32. Artikel nach Anspruch 27, wobei die Katalysatorschicht eine Dispersionsbeschichtung aufweist.

33. Artikel nach Anspruch 27, der ferner eine elektrisch leitfähige, mikroporöse Schicht aufweist, wobei die Katalysatorschicht auf der elektrisch leitfähigen, mikroporösen Schicht ausgebildet ist.

34. Artikel nach Anspruch 27, wobei das Katalysatoraktivitätsprofil an der Längsachse der Katalysatorschicht eine Steigung von im wesentlichen null aufweist.

35. Artikel nach Anspruch 27, wobei das Katalysatoraktivitätsprofil auf einer Seite der Längsachse eine variable positive Steigung und auf einer anderen Seite der Längsachse eine variable negative Steigung aufweist.

36. Artikel nach Anspruch 27, wobei das Katalysatoraktivitätsprofil eine erste Katalysatoraktivität längs der Längsachse und eine zweite Katalysatoraktivität an Kanten aufweist, die längs einer Länge der Katalysatorschicht verlaufen.

37. Membranelektrodenanordnung, die eine nanostrukturierte Dünnschicht aufweist, die ein im wesentlichen gleichmäßiges Katalysatoraktivitätsprofil mit mindestens einem einer Katalysatormassenaktivität von weniger als etwa 0,2 A/mg-Pt, einer Katalysatorbeladung von weniger als etwa 0,2 mg/cm² und einer spezifischen Katalysatormassenoberfläche von weniger als etwa 50 m²/g über die Membranelektrodenanordnung von Membranelektrodenanordnungseinlaßanschlüssen zu Membranelektrodenanordnungsauslaßanschlüssen aufweist.

38. Membranelektrodenanordnung nach Anspruch 37, wobei die Katalysatormassenaktivität kleiner als etwa $0,2 \text{ A/mg-Pt}$ ist, die Katalysatorbeladung größer als etwa $0,2 \text{ mg/cm}^2$ ist und die spezifische Katalysatormassenoberfläche größer als etwa $50 \text{ m}^2/\text{g}$ über die Membranelektrodenanordnung von Membranelektrodenanordnungseinlaßanschlüssen zu Membranelektrodenanordnungsauslaßanschlüssen ist.

39. Membranelektrodenanordnung nach Anspruch 37, wobei die Katalysatormassenaktivität größer als etwa $0,2 \text{ A/mg-Pt}$ ist, die Katalysatorbeladung kleiner als etwa $0,2 \text{ mg/cm}^2$ ist und die spezifische Katalysatormassenoberfläche größer als etwa $50 \text{ m}^2/\text{g}$ über die Membranelektrodenanordnung von Membranelektrodenanordnungseinlaßanschlüssen zu Membranelektrodenanordnungsauslaßanschlüssen ist.

40. Membranelektrodenanordnung nach Anspruch 37, wobei die Katalysatormassenaktivität größer als etwa $0,2 \text{ A/mg-Pt}$ ist, die Katalysatorbeladung größer als etwa $0,2 \text{ mg/cm}^2$ ist und die spezifische Katalysatormassenoberfläche kleiner als etwa $50 \text{ m}^2/\text{g}$ über die Membranelektrodenanordnung von Membranelektrodenanordnungseinlaßanschlüssen zu Membranelektrodenanordnungsauslaßanschlüssen ist.

41. Verfahren, das aufweist:

Bilden eine Basiskatalysatorschicht mit mehrfacher Breite als eine Rollware; und
Zerschneiden der Basiskatalysatorschicht längs einer Länge der Basiskatalysatorschicht, um mehrere Katalysatorschichten mit einfacher Breite zu bilden.

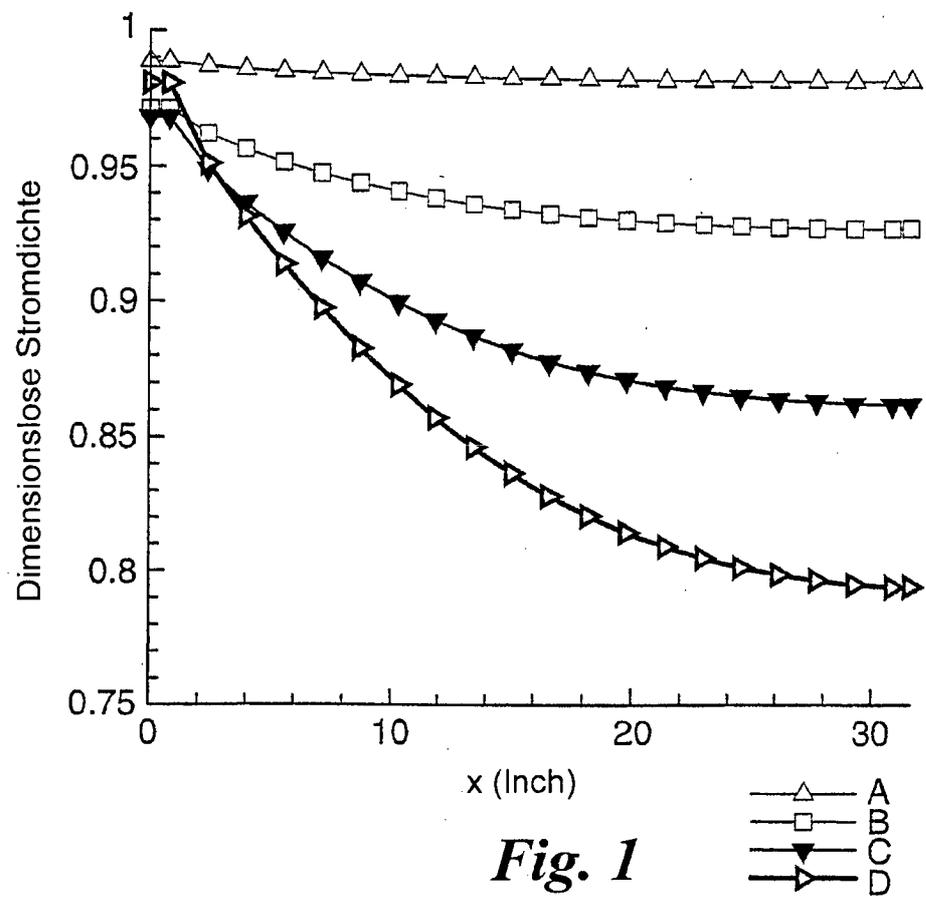
42. Verfahren nach Anspruch 41, das ferner das Einbauen einer oder mehrerer der Katalysatorschichten mit einfacher Breite in eine Membranelektrodenanordnung einer elektrochemischen Zelle aufweist, wobei die eine oder mehreren der Katalysatorschichten mit einfacher Breite ein Katalysatoraktivitätsprofil aufweisen, das eine gleichmäßige Stromdichte über die Membranelektrodenanordnung von Membranelektrodenanordnungseinlaßanschlüssen zu Membranelektrodenanordnungsauslaßanschlüssen während des Betriebs der elektrochemischen Zelle fördert.

43. Verfahren nach Anspruch 41, wobei die Basiskatalysatorschicht mit mehrfacher Breite ein ungleichmäßiges Katalysatoraktivitätsprofil aufweist.

44. Verfahren nach Anspruch 41, wobei die Basiskatalysatorschicht mit mehrfacher Breite ein gleichmäßiges Katalysatoraktivitätsprofil aufweist. 53

Es folgen 15 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



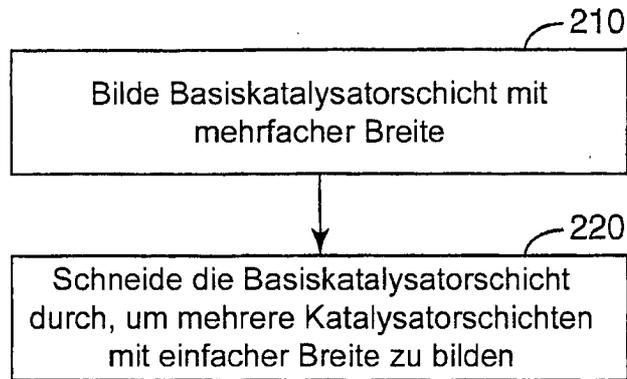


Fig. 2

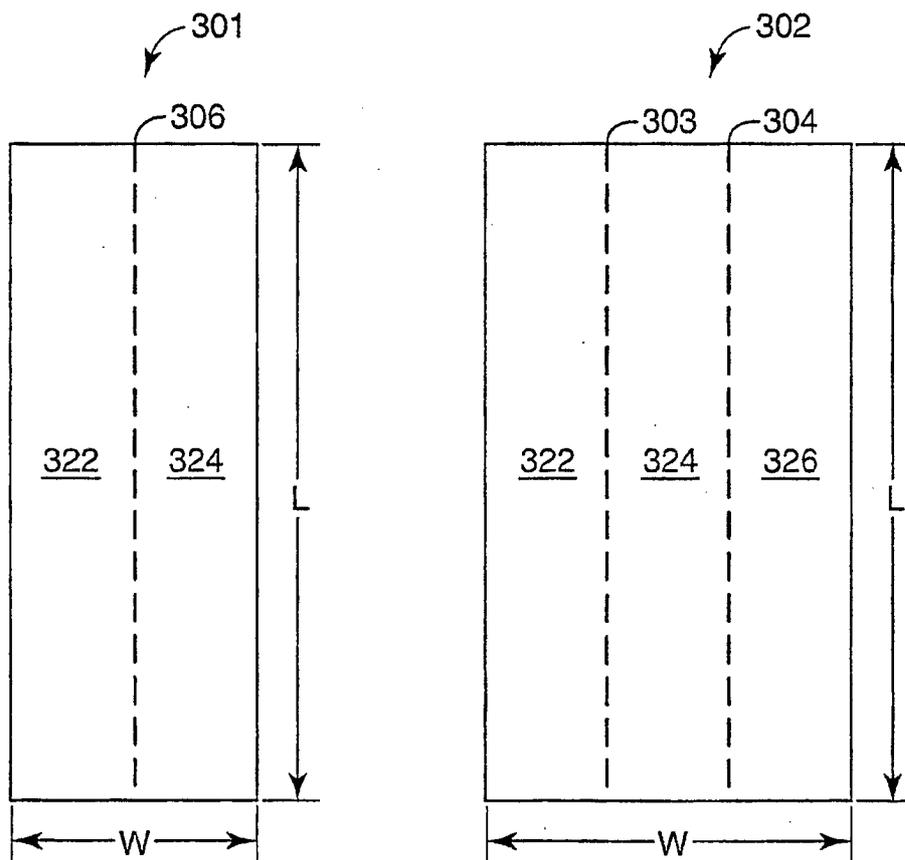


Fig. 3A

Fig. 3B

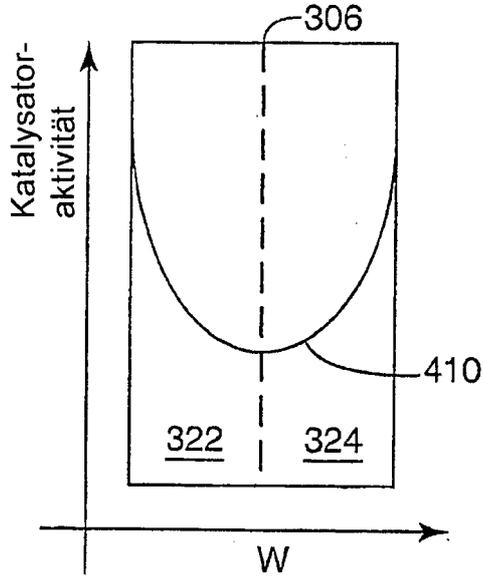


Fig. 4A

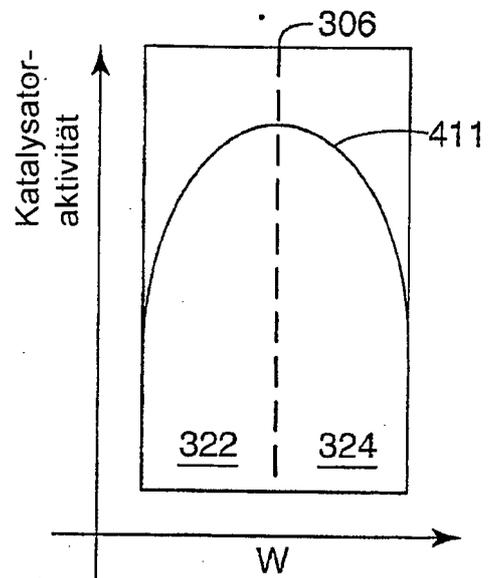


Fig. 4B

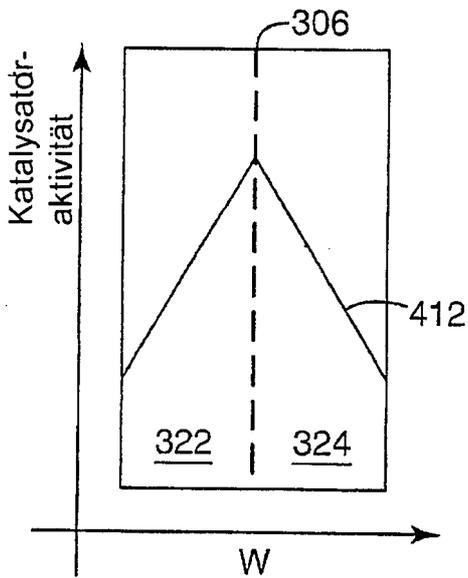


Fig. 4C

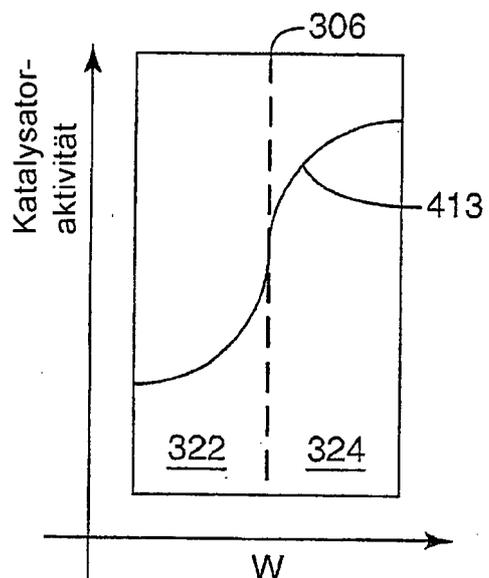


Fig. 4D

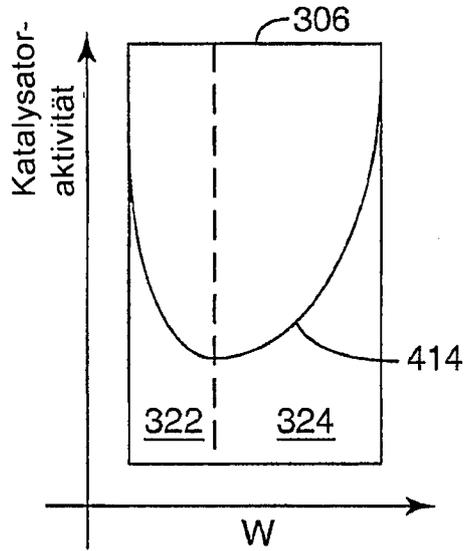


Fig. 4E

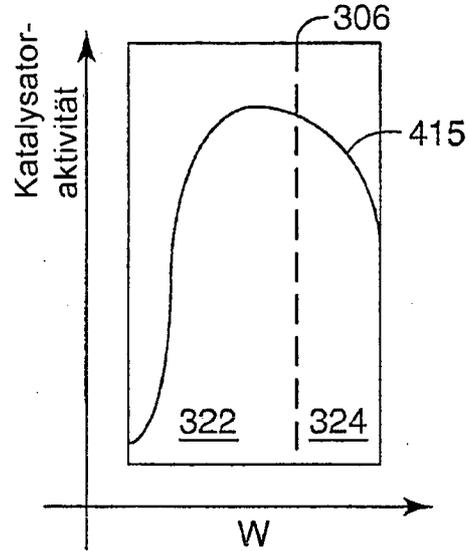


Fig. 4F

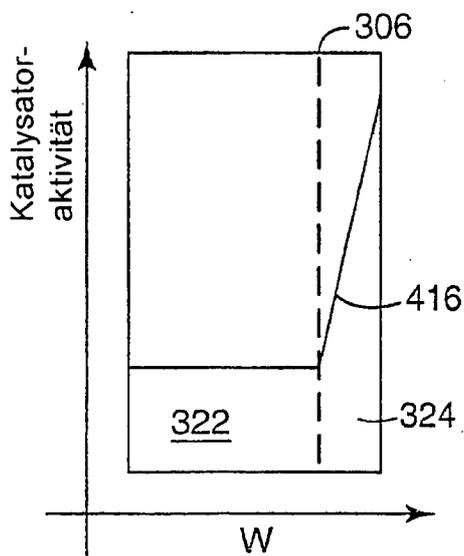


Fig. 4G

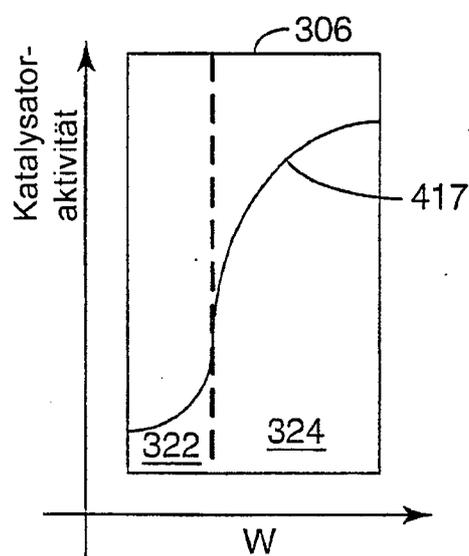


Fig. 4H

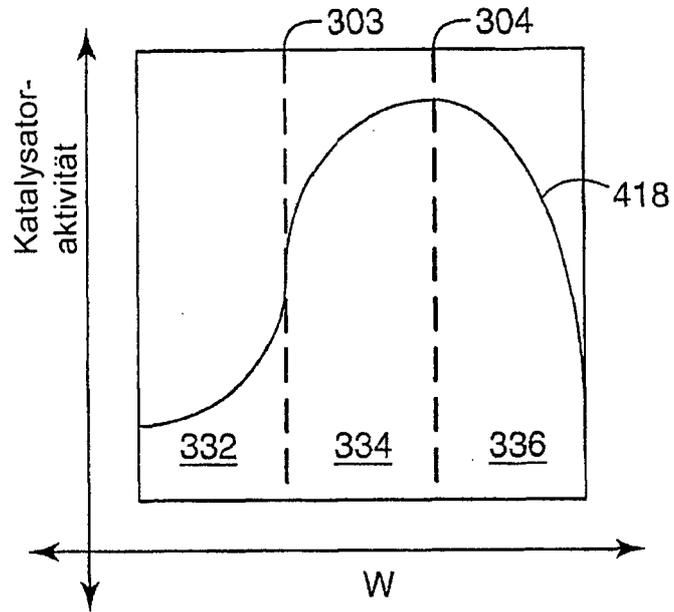


Fig. 4I

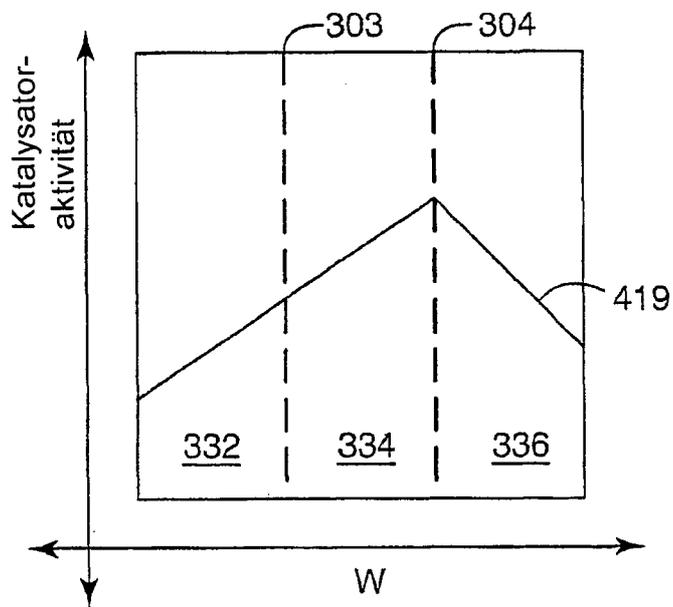


Fig. 4J

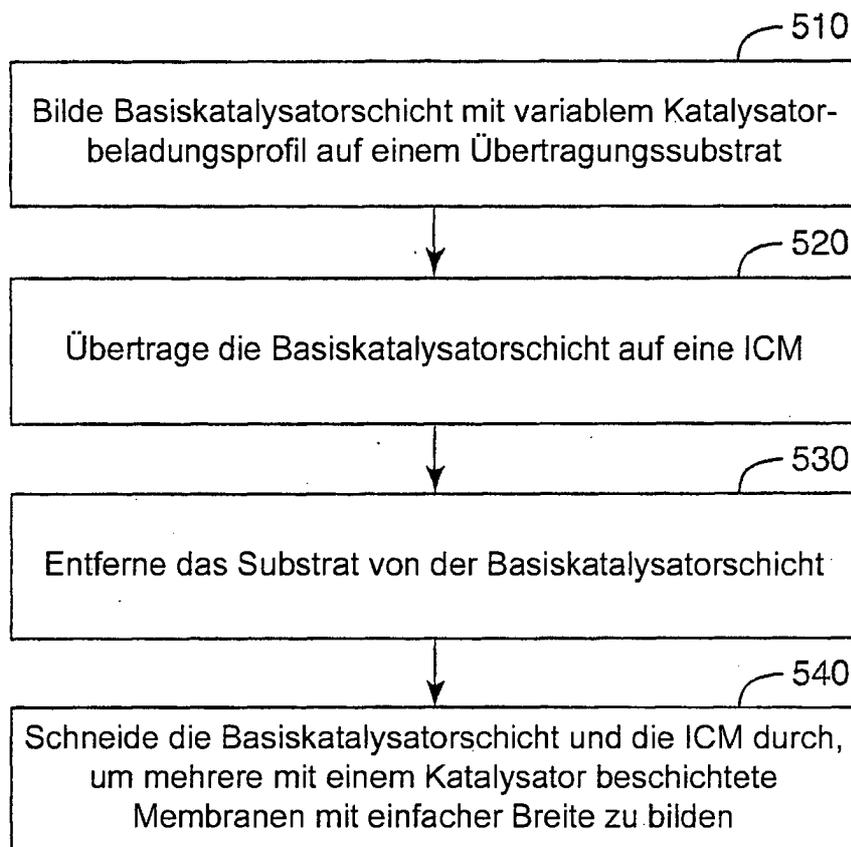


Fig. 5

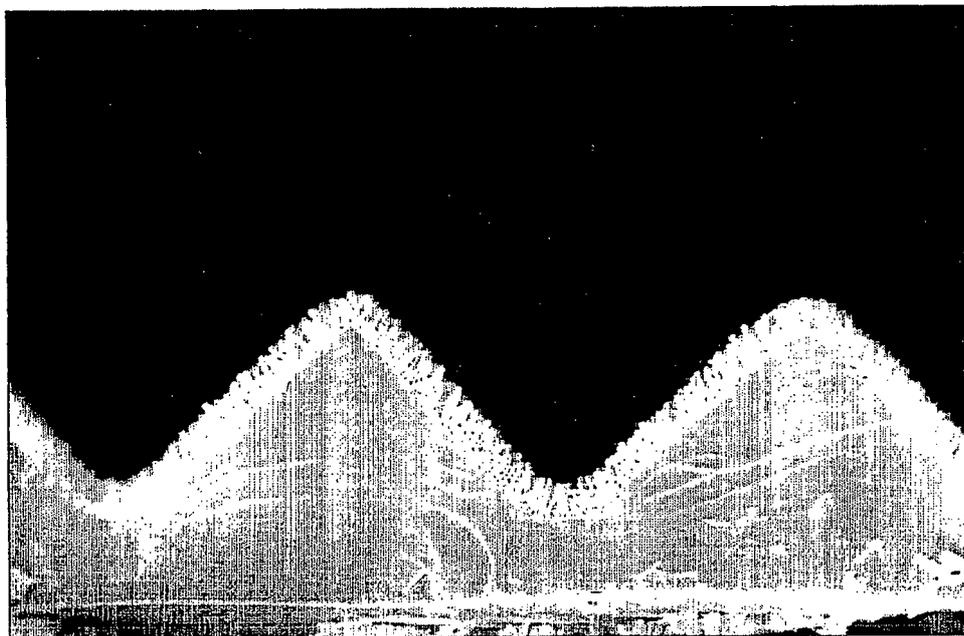


Fig. 6A

6.00 μm



Fig. 6B

6.00 nm



Fig. 7A

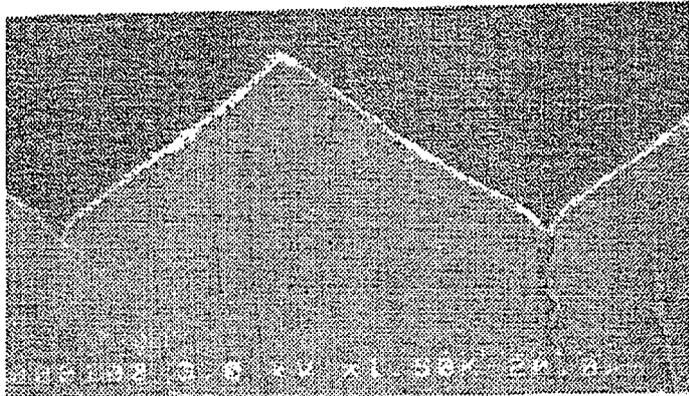


Fig. 7B

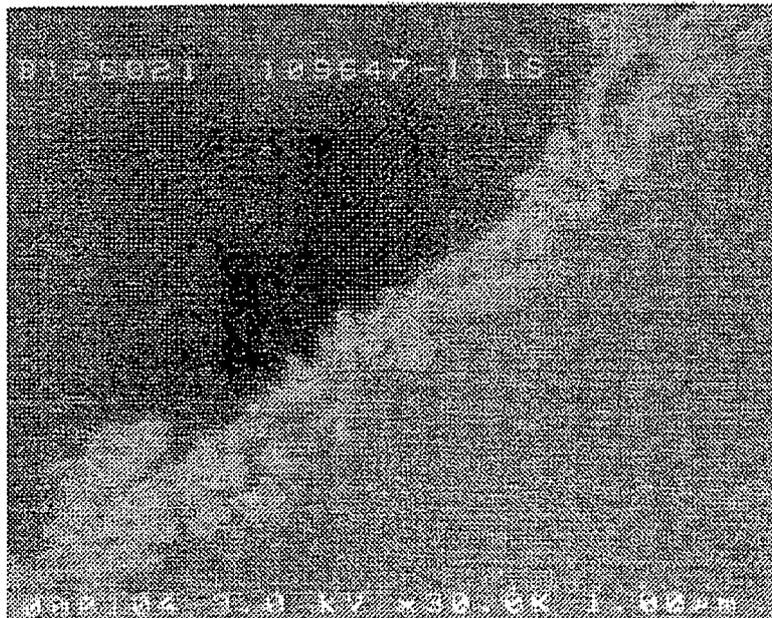


Fig. 7C

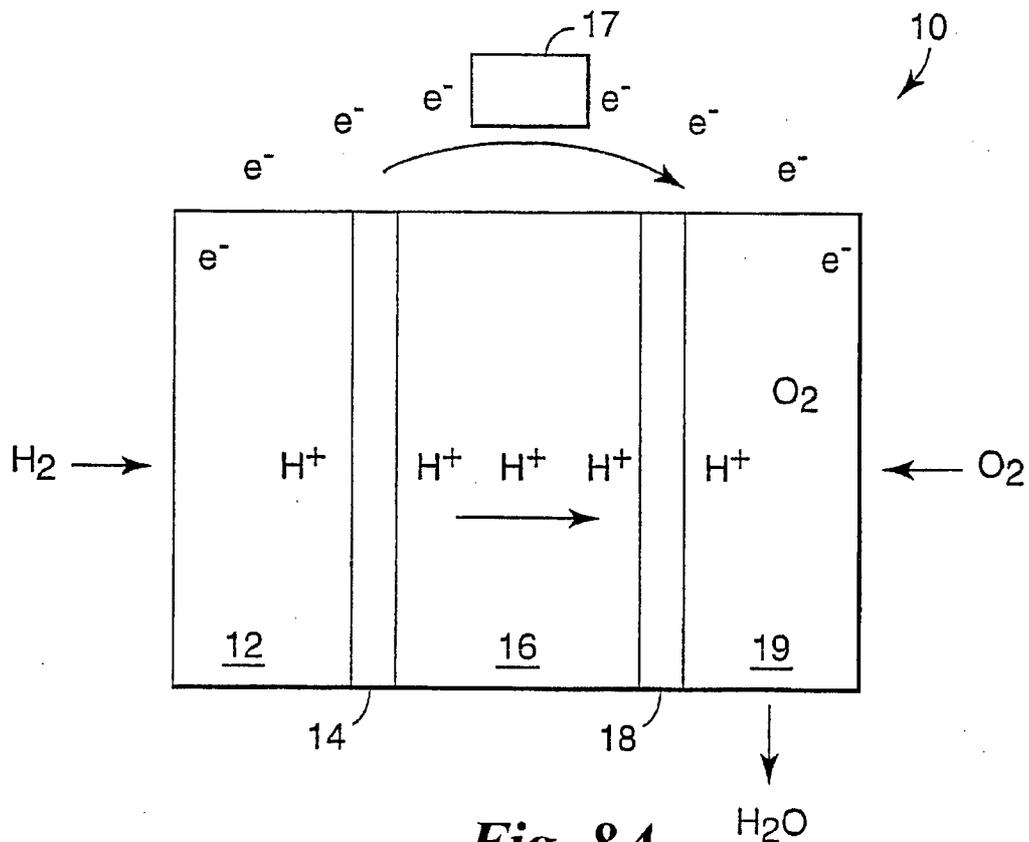


Fig. 8A

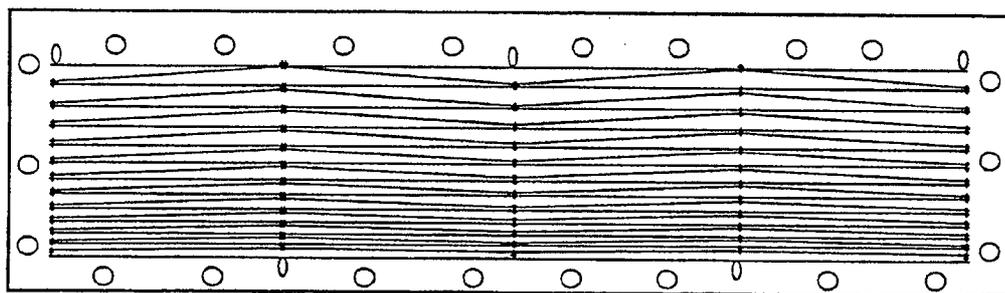


Fig. 15

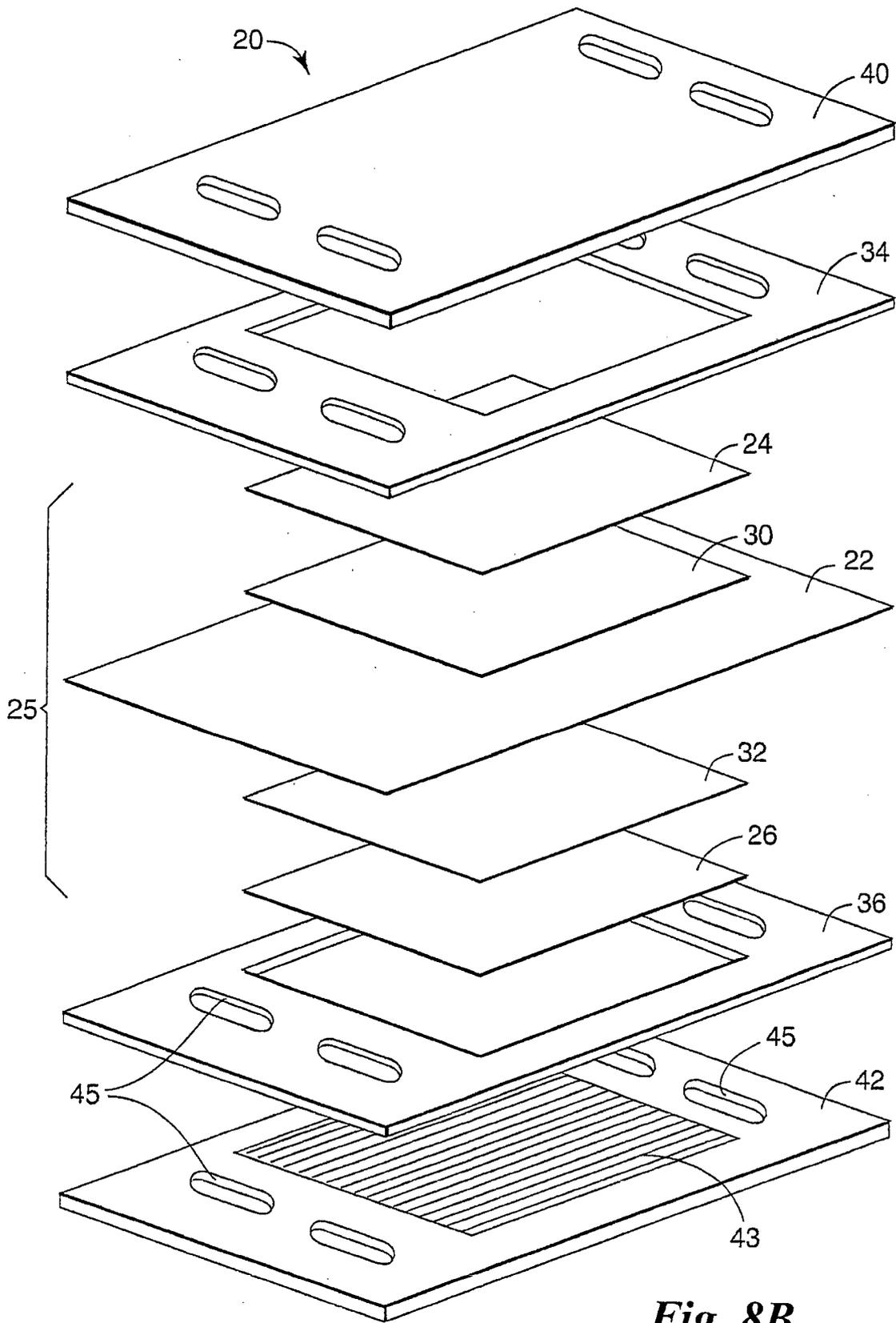


Fig. 8B

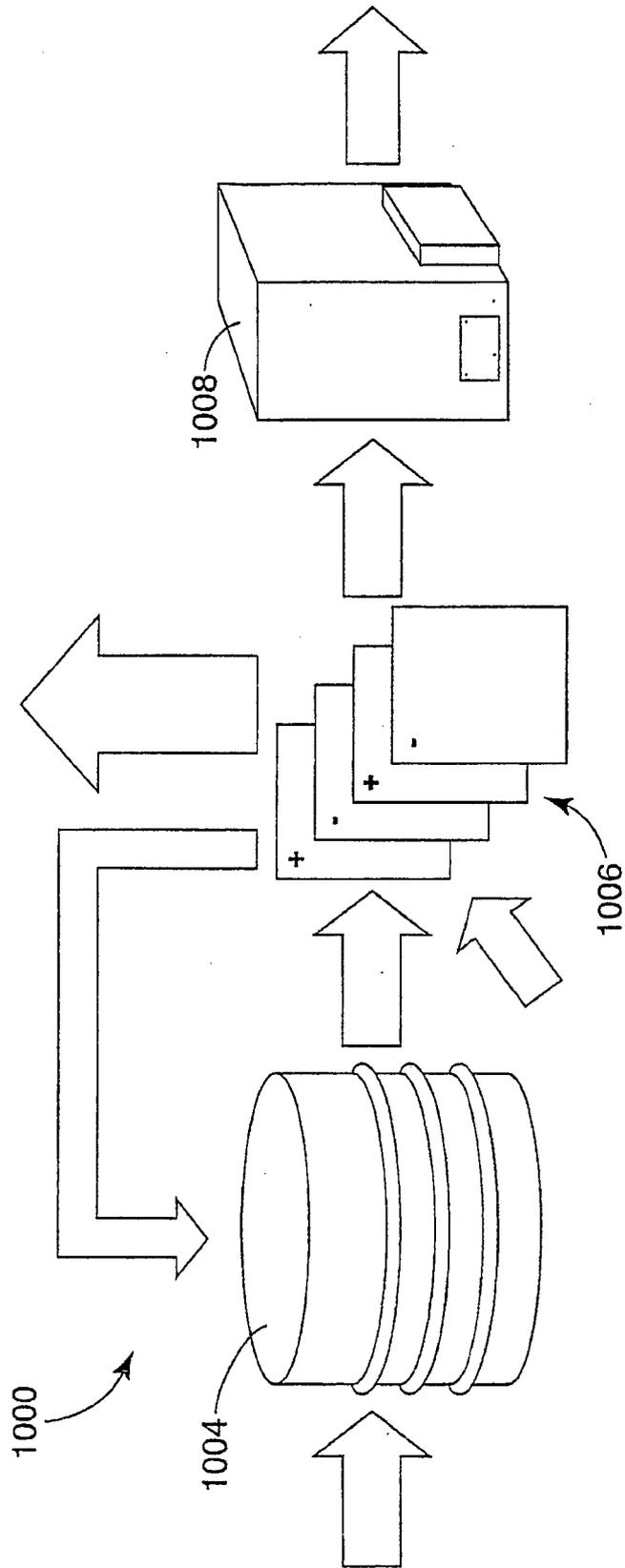


Fig. 9

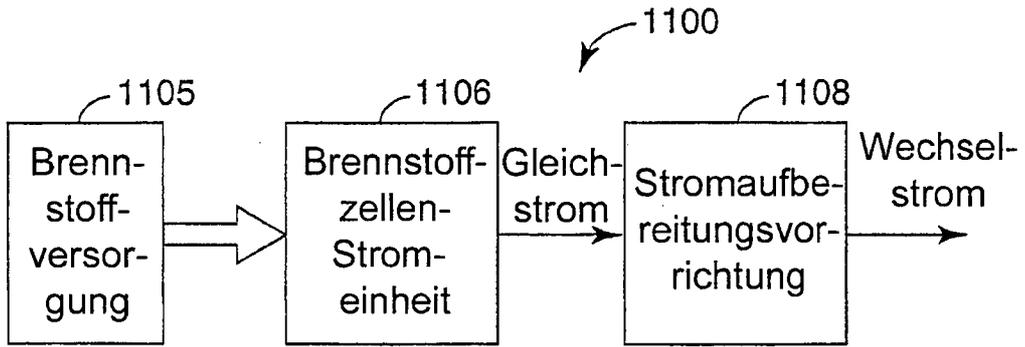


Fig. 10

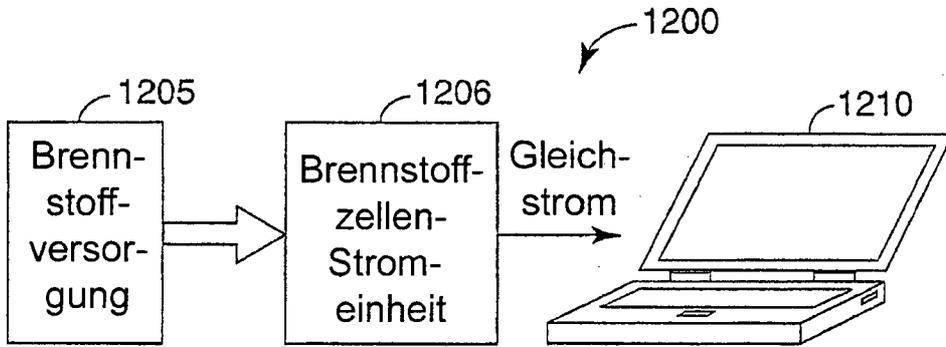


Fig. 11

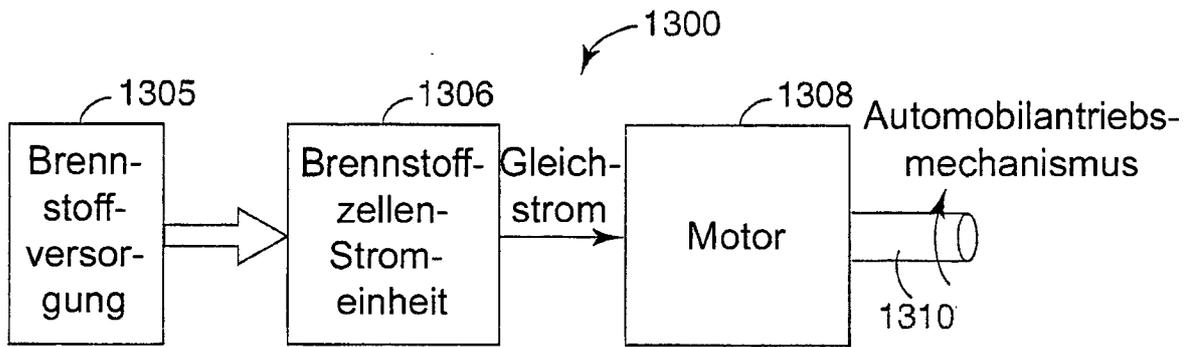
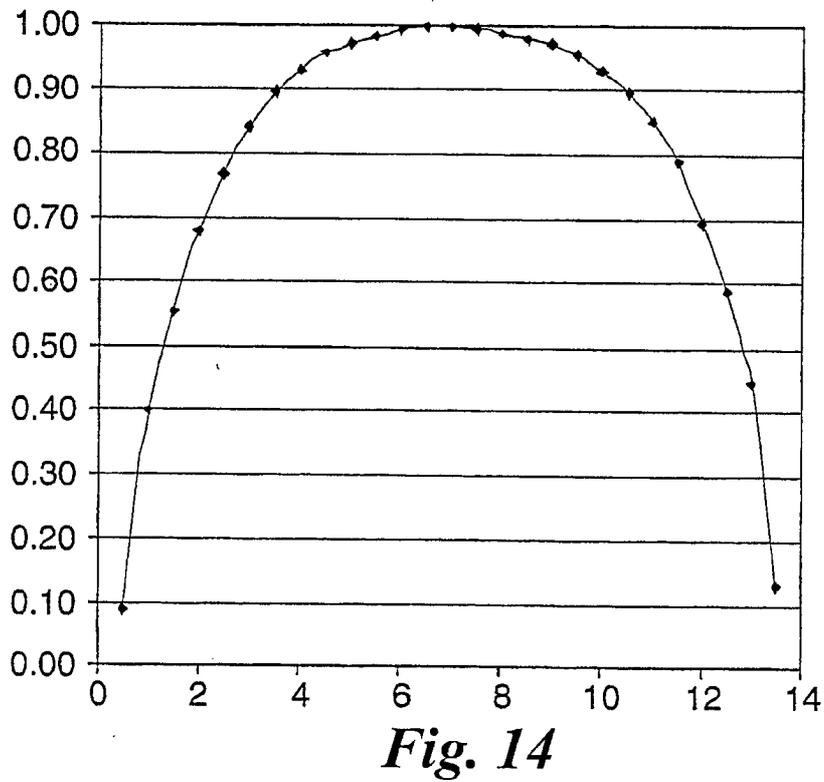
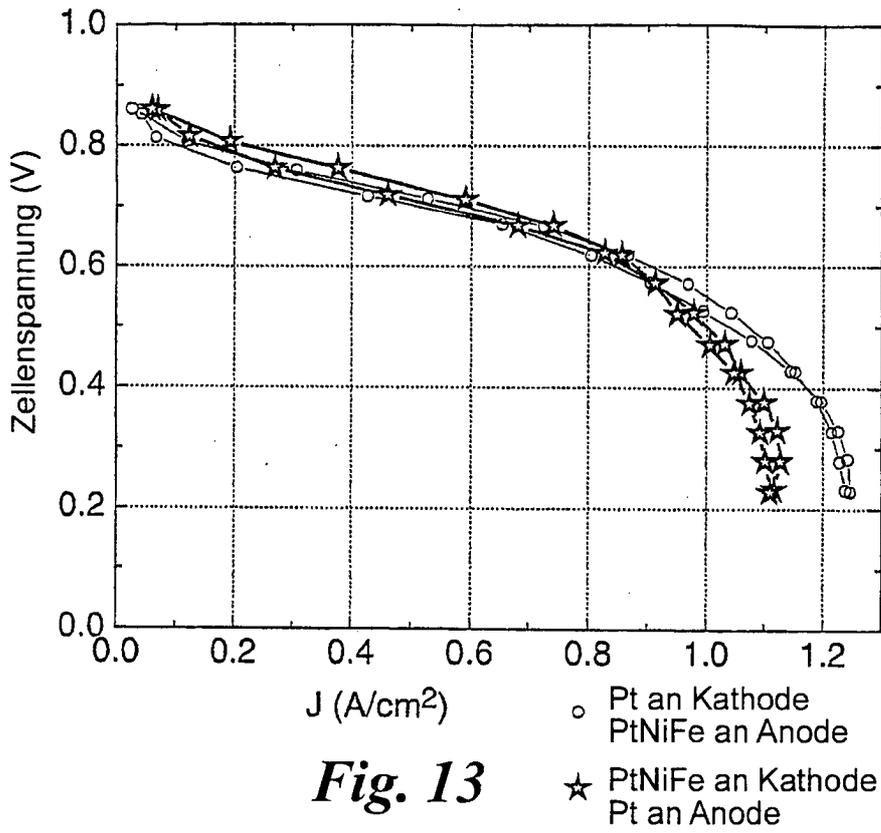


Fig. 12



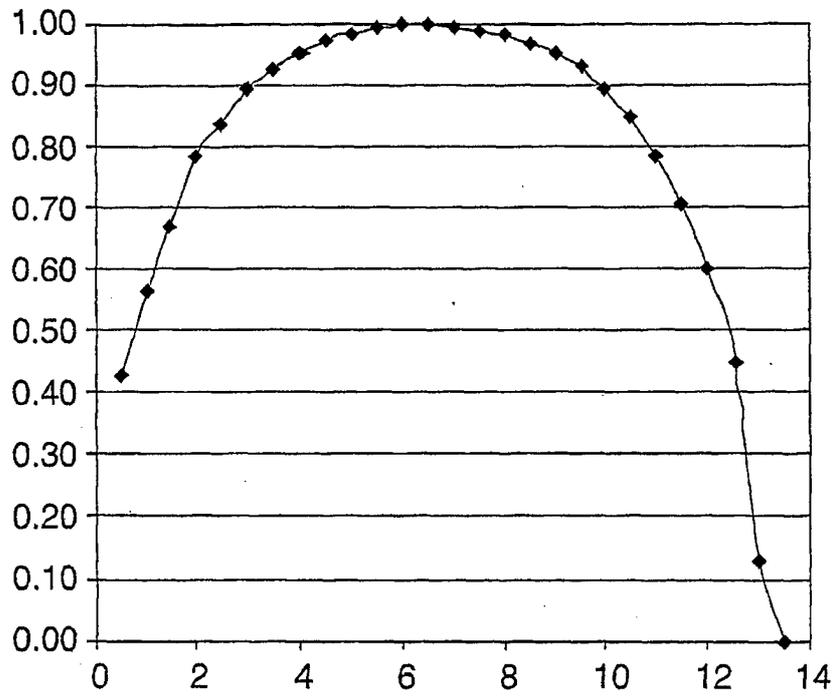


Fig. 16A

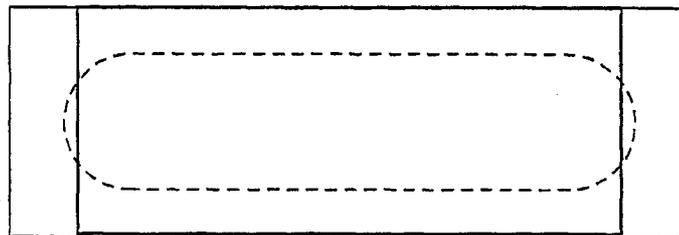


Fig. 16B

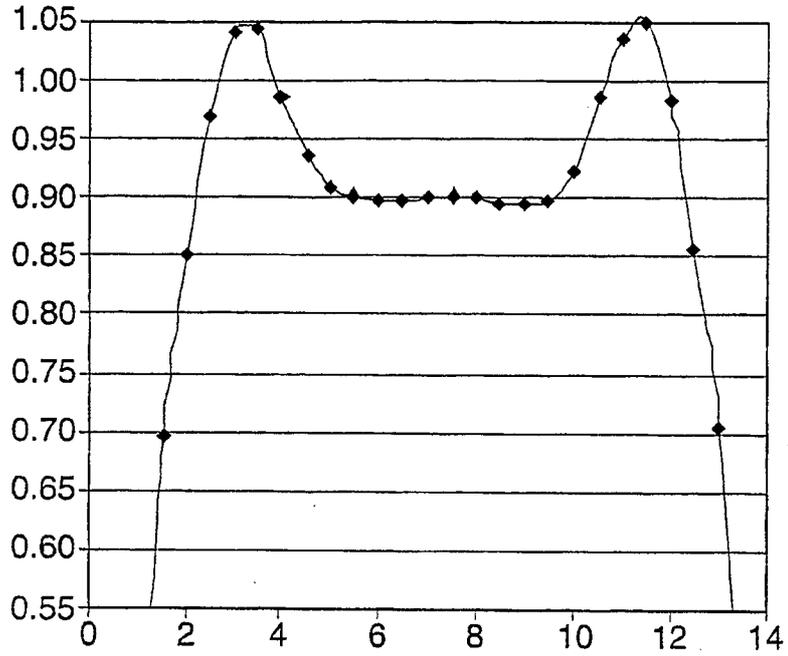


Fig. 17A

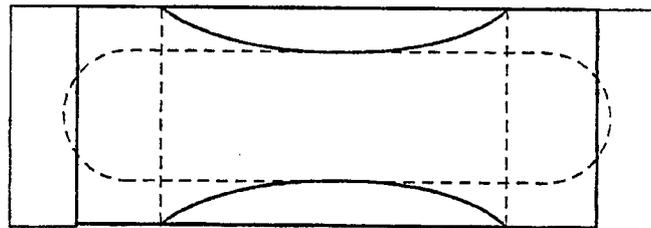


Fig. 17B