

**(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG**

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. September 2003 (25.09.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/078492 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE03/00734

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. Februar 2003 (28.02.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 08 679.6 28. Februar 2002 (28.02.2002) DE
102 61 794.5 23. Dezember 2002 (23.12.2002) DE

CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(71) Anmelder und

(72) Erfinder: HÄRING, Thomas [DE/DE]; Feigenweg 15, 70619 Stuttgart (DE).



(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,

WO 03/078492 A2

(54) Title: LAYERED STRUCTURES AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) Bezeichnung: SCHICHTSTRUKTUREN UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to the use of suitable dispersions for constructing a galvanic element layer by layer. Said layers can be porous or impervious.

(57) Zusammenfassung: Verwendung von geeigneten Dispersionen zum schichtweisen Aufbau eines galvanischen Elementes. Die Schichten können pörös oder dicht ausgebildet sein.

1) Titel

Schichtstrukturen und Verfahren zu deren Herstellung

2) Beschreibung

Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von Membranen. Weiterhin betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung von Membranelektrodeneinheiten und Membranen, die nach diesen Verfahren hergestellt wurden.

Die Erfindungsgemäßen Membranen und Membranelektrodeneinheiten können verwendet werden zur Gewinnung von Energie auf elektrochemischem oder photochemischem Weg, insbesondere in Membranbrennstoffzellen (H₂- oder Direktmethanol-Brennstoffzellen) bei Temperaturen von -20 bis +180°C. In einer Ausführungsform sind Arbeitstemperaturen bis zu 250°C möglich. Die erfindungsgemäßen Membranen und Membranelektrodeneinheiten können verwendet werden in Membranverfahren. Insbesondere in galvanischen Zellen, in sekundären Batterien, in Elektrolysezellen, in Membrantrennprozessen wie Gastrennung, Pervaporation, Perstraktion, Umkehrosmose, Elektrodialyse, Diffusionsdialyse und bei der Trennung von Alken-Alkan-Gemischen bzw. bei der Trennung von Gemischen, in der eine Komponente mit Silberionen Komplexe bildet.

Die Herstellung von Polymerelektrolyt-Membranbrennstoffzellen (PEM) geht aus von einer zentralen Membran, die mit einer katalytischen Schicht auf beiden Seiten in Verbindung gebracht wird. Auf die Schichten werden wiederum erneut elektronenleitende Materialien, wie Kohlenstoffliese oder ähnliches aufgebracht. Eine Polymerelektrolyt-Membranbrennstoffzelle hat einen Schichtaufbau, wobei jede Schicht ihre spezifischen Aufgaben zu erfüllen hat. Diese Aufgaben sind zum Teil entgegengesetzt. So muß die Membran eine sehr hohe Ionenleitfähigkeit besitzen, sollte aber keine oder nur sehr geringe Elektronenleitfähigkeit haben und vollkommen Gasdicht sein. In der Gasdiffusionsschicht ist es genau umgekehrt hier ist eine sehr hohe Gasdurchlässigkeit bei großer Elektronenleitfähigkeit erwünscht. Da die unterschiedlichen Aufgaben, die jede einzelne Schicht zu erfüllen hat nur durch unterschiedliche Materialien zu erfüllen sind, entsteht oftmals das Problem der Unverträglichkeit dieser Materialien. Mal sind sie hydrophob und wenige μ weiter, über den Querschnitt betrachtet, wieder hydrophil. Einen dünnen Verbund mit den Materialien zu schaffen ist daher ein gängiges Problem in der Technik und führt dazu das der Wirkungsgrad nicht optimal ist. Die Membranen müssen eine bestimmte Mindestdicke haben, sonst lassen sie sich nicht technisch verarbeiten. So läßt sich eine Membran, die nur wenige μ Dicke besitzt, nur sehr schwer mit einem Katalysator enthaltenden Pulver verpressen, ohne dass dabei die Membran durchgepreßt wird. Es ist daher Aufgabe Verfahren zur Darstellung von Schichtstrukturen bereit zu stellen und Verfahren, die eine verbesserte Anbindung der Schichten untereinander gewährleisten. Weiterhin ist es Aufgabe Materialien und Materialkombinationen zur Verfügung zu stellen, die die Herstellung nach den erfindungsgemäßen Verfahren erleichtern bzw. zum Teil sogar erst ermöglichen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch zwei Teilerfindungen, die dafür notwendige sind. Schematisch ist eine Polymerelektrolyt-Membranbrennstoffzelle (siehe Abb.1) von Links (Anode) nach Rechts (Kathode) aufgebaut aus einer porösen Schicht, die gegebenenfalls noch eine Stützfunktion hat und meistens einen geringen elektrischen Widerstand hat, manchmal gefolgt von weiteren porösen Schichten oft sind es Fliese, ebenfalls mit geringem elektrischem Widerstand und je nach Anwendung und Hersteller enthalten diese katalytisch aktive Substanzen. Dieser Schicht folgt dann eine mehr oder weniger dicke Elektrolytschicht, z.B. eine Polymermembran, die ionenleitend ist und auch oft mit katalytisch aktiven Substanzen

beschichtet ist. Auf der anderen Seite (Kathode) der Membran schließt sich wieder eine katalytische Schicht, gefolgt von porösen Strukturen an. Im ersten Teil der Erfindung findet der Aufbau der Schichtstruktur nicht ausgehend von einer Membran statt, also von Innen nach Außen, sondern von Außen (Kathode oder Anode) über Innen (Membran) nach Außen (Anode oder Kathode). Das erfindungsgemäße Verfahren ist gekennzeichnet durch eine poröse Grundstruktur bzw. ein poröses Substrat (Sub1) auf die eine oder mehrere dünne Schichten (Sch1) oder Lagen, die in einer besonderen Ausführungsform katalytisch aktive Substanzen enthalten, aufgetragen werden. Auf diese Schicht folgt die selektive Trennschicht (Memb), darauf gegebenenfalls wieder dünne Schichten (Sch2) und abschließend ein poröses Substrat (Sub2).

Die Erfindung ermöglicht die Herstellung von Einheiten die gekennzeichnet sind durch folgenden Schichtaufbau (Abb.2):

poröses_Substrat_1--selektive_Trennschicht---poröses_Substrat_2

ausgehend von einem porösen Substrat_1. Hierbei werden in einer bevorzugten Ausführungsform die Schichten nacheinander aus poröser Elektrodenschicht, gefolgt von einer weitestgehend dichten ionenleitenden Elektrolytschicht, die wiederum von einer porösen Elektrodenschicht bedeckt ist, aufgebaut. Die einzelnen Schichten werden aus Dispersionen und/oder Lösungen mit speziellen funktionellen Eigenschaften hergestellt. Als Fertigungstechniken dienen insbesondere Sprüh-, Walz-, Druck- (z.B. Siebdruck, Hochdruck, Tiefdruck, Tampondruck, Tintenstrahldruck, Schablonendruck), Rakel-, CVD-, lithografische-, Laminier-, Abziehbild- und Plasma-Verfahren. Eine besondere Ausführungsform stellt die Fertigung gradierter Schichten mit fließenden Übergängen insbesondere der funktionellen Eigenschaften dar.

In dieser Ausführungsform kann eine Einheit als Brennstoffzelle, insbesondere als Polymerelektrolytmembranbrennstoffzelle verwendet werden. Der schichtweise nacheinander ablaufende Aufbau von einer Elektrode zur anderen ermöglicht durch die verwendeten Verfahren sehr dünne Schichten. Die einzelnen Einheiten lassen sich miniaturisieren und nebeneinander auf dem gleichen Substrat anordnen. Das Substrat, bevorzugt ist ein flächiges Gebilde kann für sich genommen wieder unterschiedliche Eigenschaften über die Fläche besitzen. Die über den Schichtaufbau gebildeten Einheiten können, im Falle der galvanischen Einheit, seriell und/oder parallel verschaltet werden. Die Verschaltung geschieht schon während des Herstellungsprozesses. Es ist mit den vorgestellten Verfahren auch möglich die Elektroden durch die Membran hindurch zu verschalten. Die entstehenden Brennstoffzellenelemente können sowohl horizontal als auch vertikal verschaltet werden. Die entstehenden Einheiten können unterschiedlich groß sein. Es können große wie kleine Einheiten auf der gleichen Substratoberfläche nebeneinander hergestellt werden. Dies kann verwendet werden um gezielt einzelne Zellen zu einer gewünschten Gesamtspannung zusammen zu schalten.

Ein wesentlicher Vorteil der Erfindung besteht darin, dass die gesamte Herstellung der Schichtstrukturen, insbesondere, der galvanischen Elementes in einer einzigen Produktionsstraße, in einem besonderen Verfahren mit nur einer Herstellungsmethode, erfolgen kann. Die Fertigung ist somit erheblich einfacher, zeitsparender und kostengünstiger.

Weitere Vorteile ergeben sich dadurch, dass die Elemente modular aufgebaut werden können und dass durch Verschaltung von einzelnen Elementen beliebige Leistungen erzielt werden können. Die Fertigung von Brennstoffzelleneinheiten mit höherer Spannung bzw. höheren Stromdichten

wird durch das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren erheblich vereinfacht, da die einzelnen Zellen direkt bei der Herstellung seriell oder parallel in der Ebene verschaltet werden können. Die Leistung des galvanischen Elementes kann so auf einfache Art und Weise an die jeweilige Anwendung angepasst werden.

So ist durch die Verschaltung der Einzelzellen über die Fläche z.B. keine aufwendige Regelelektronik mehr von Nöten. Durch diese Verfahren ist es möglich Brennstoffzellen über die Fläche so zu verschalten, daß auf der Fläche eines DIN A4-Blattes (21 x 29,5 cm)(plus/minus 10%) eine Spannung von 6-500 Volt, bevorzugt sind 12-240 Volt und besonders bevorzugt sind der Bereich von 10 bis 15 Volt, der Bereich von 110 bis 130 Volt und der Bereich von 220 bis 240 Volt Gleichstrom erreicht werden kann. Dabei wird keinerlei Elektronik verwendet. Für die Anwendung beim Verbraucher ist nur noch eine Begrenzschaltung mit einem Wechselrichter notwendig. Die Flächen z.B. in der Größe der DIN-A4-Blätter lassen sich selbst wieder als Stack anordnen. Dieser Aufbau hat den Vorteil, dass sollte eine Fläche, z.B. 12 Volt auf einer Seite ausfallen, fällt nicht der gesamte Stack aus. Die Leistung des Stacks mindert sich um die ausgefallene Fläche, die Spannung bleibt aber ohne Regelaufwand konstant. Eine einfache Reparatur des Systems ist dadurch ebenfalls möglich.

Ein weiterer Vorteil der Erfindung ist die Herstellung von gradierten Schichten. Durch sie können die funktionellen Eigenschaften besser angepaßt und aufeinander abgestimmt werden.

Das Trägersubstratkonzzept hat den Vorteil, dass die aktiven Schichten keine mechanisch tragende Funktion ausüben. Die mechanischen und funktionellen chemischen bzw. elektronischen Eigenschaften können voneinander entkoppelt werden. Dadurch stehen eine Vielzahl weiterer Funktionsmaterialien zur Verfügung, die sonst wegen ungenügender mechanischer Eigenschaften nicht eingesetzt werden können. Sowohl der schichtweise Aufbau der galvanischen Elemente als auch das Trägersubstratkonzzept eröffnen die Möglichkeit einer erheblichen Material- und Gewichtseinsparung. Die Erfindung erlaubt die Fertigung galvanischer Elemente mit flexibler Formgebung und erheblicher Raumeinsparung.

Ein besonderer Vorteil der Erfindung besteht darin, dass die galvanischen Elemente mit einfacherem Aufbau bei einfachen Betriebsbedingungen, insbesondere Umgebungsbedingungen, und ohne Druckverluste betrieben werden können. Eine Ausführung in diesem Sinne stellt beispielsweise eine Brennstoffzelleneinheit aus einer oder mehreren Zellen mit einem Aufbau gemäß Abb. 4 dar, deren Kathoden sich auf dem Trägersubstrat und deren Anoden sich oberhalb der Elektrolytschichten befinden. Eine derartige Brennstoffzelleneinheit kann auf einfache Art und Weise ohne zusätzliche Komponenten bei Umgebungsdruck und Umgebungstemperatur betrieben werden, wenn die Einheit so in ein Gehäuse eingebaut wird, dass sich direkt über der Anode ein Brennstoffraum befindet und sich die Kathode selbsttätig mit Luft durch das Trägersubstrat versorgt. Als Brennstoff kann beispielsweise Wasserstoff, Methanol oder Ethanol verwendet werden.

In einer Ausführungsform werden die flächigen verschalteten Zellen wie z.B. in Abb. 4, 5 oder 7 gewickelt. Dabei ist darauf zu achten, dass die poröse Struktur auf ihrer Unterseite vollständig dicht ist.

Das Trägersubstrat sollte vorzugsweise folgende Anforderungen erfüllen: eine offene Porosität, die den Durchtritt eines Gases oder eines Brennstoffes in einer für eine Anwendung notwendigem Mindestmaß erlaubt. Die Porosität sollte im Bereich 20 bis 80 Vol.-% liegen, besonders bevorzugt sind 50 bis 75%. Über die Porosität kann die Brennstoffzufuhr oder auch die Gaszufuhr eingestellt werden. Bei einer zylindrischen Anordnung des porösen Substrates mit einem zentralen Versorgungskanal genügt auch schon eine Porosität unter 60 Vol.-%. Je nach Zellaufbau kann die poröse Struktur elektronische Leitfähigkeit oder keine Leitfähigkeit, möglichst glatte Oberfläche, chemische Stabilität insbesondere gegenüber Säuren und organischen Lösungsmitteln, thermische Beständigkeit von -40°C bis 300°C, bevorzugt bis 200°C, hohe mechanische Stabilität, insbesondere mit einer Biegesteifigkeit von größer als 35 MPa und einem Elastizitätsmodul von größer als 9000 MPa.

Die funktionalen Eigenschaften der Schichten können durch Zugabe geeigneter Stoffe in die Dispersionen oder Lösungen gezielt angepasst werden. Dazu zählen insbesondere Porenbildner zur Erhöhung der Porosität, hydrophobe oder hydrophile Zusätze zur Variation des Benetzungsverhaltens (z.B. Teflon und/oder sulfonierte und/oder Stickstoff enthaltende Polymere), Stoffe zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit, insbesondere Ruß, Graphit und/oder elektrisch leitende Polymere, wie Polyanilin und/oder Polythiophen und Abkömmlinge der Polymere oder Zusätze zur Erhöhung der ionischen Leitfähigkeit (z.B. sulfonierte Polymere). Außerdem zugesetzt werden können geträgerte oder ungeträgerte Katalysatoren, insbesondere platinhaltige Metalle. Als Trägersubstanzen sind besonders bevorzugt Ruß und Graphit. Eine weitere Ausführungsform beinhaltet die Zugabe einer Kombination von verschiedenen Polymeren sowohl zum Trägersubstrat, als auch zu den Lösungen und/oder Dispersionen, die für den Aufbau der auf das Trägersubstrat aufgebrachten Schichten verwendet werden..

Diese können entnommen sein aus der deutschen Anmeldung mit dem Aktenzeichen DE 10208679.6. Diese Anmeldung ist zum Zeitpunkt der hier vorliegenden Anmeldung noch nicht veröffentlicht. Es handelt sich dabei um neue polymere Materialien, Verfahren zu deren Herstellung und dort bereits teilweise offenbarten Vernetzungsverfahren von Membranpolymeren und Polymere, die in Katalysatortinten enthalten sind. Auf die Nutzung zur Elektrodendarstellung der dort dargestellten Polymere, Polymerbausteine, Hauptketten und funktionellen Gruppen wird hier ausdrücklich Bezug genommen. Die in der Anmeldung DE 10208679.6 beschriebenen Materialien sind sowohl für Tinten als auch für Membranen verwendbar.

Besonders bevorzugt bevorzugt sind Polymere mit den funktionellen Gruppen, die in der Anmeldung DE 10208679.6 mit der Abkürzung (2A) bis (2R), (3A) bis (3J) und der dortigen Definition des Restes R¹, und den Vernetzungsbrücken (4A) bis (4C) aufgeführt sind.

Im Folgenden sind Beispiele von Zusammensetzungen für Dispersionen und Herstellungsbedingungen zur Herstellung von Brennstoffzelleneinheiten aufgeführt.

Beispiel für Dispersionen für die Elektroden:

Kathode:

70 Gew.-% Johnson Matthey Pt-black

9 Gew.-% in wässrige Form überführte Nafion EW 1100 Lösung (DuPont)

21 Gew.-% PTFE

Belegung: 6,0 mg/cm²

Anode:

80 Gew.-% Johnson Matthey PtRu-black,

Pt 50%, Ru 50% (Atom-Gew.-%)

20 Gew.-% in wässrige Form überführte Nafion EW 1100 Lösung (DuPont)

Belegung: 5,0 mg/cm²

Dispersion für den Elektrolyten:

in wässrige- und/oder in kationenausgetauschte Form überführte Nafion EW 1100 Lösung (DuPont), mit einem Zusatz von 120%-160% aprotisches Lösungsmittel, wie z.B. DMSO, NMP, und DMAc, wobei DMSO bevorzugt ist, bezogen auf Nafion

Alternativ für Nafion® können alle löslichen oder dispersierbaren Polymere, die nach einer oder mehreren Nachbehandlungen wenigstens eine protonenabspaltende funktionelle Gruppe enthalten, die einen IEC größer 0,7 haben, bevorzugt sind Polyarylmaterialien und die erfundungsgemäßen Polymere der Stammanmeldung, die in aprotischen und protischen Lösungsmitteln, wie z.B. DMSO, NMP, THF, Wasser und DMAc, wobei DMSO wieder bevorzugt ist, löslich sind, verwendet werden.

Eine Variante zur Herstellung von Elektroden-Elektrolyt-Elektrodeneinheiten ist das Sprühverfahren (Airbrush). Zuerst wird die Kathoden- oder Anodenschicht auf das Trägersubstrat aufgebracht. Die jeweilige Dispersion nach obiger Rezeptur wird dabei auf das Trägersubstrat aufgesprührt. Das Trägersubstrat hat eine Temperatur von 20 bis 180°C, bevorzugt sind 110°C. Anschließend wird die Elektrode-Substrat-Einheit bei einer Temperatur von 130°C bis 160°C mindestens 20 min getempert. Ebenfalls mit der Sprühmethode folgt das Aufbringen des Elektrolyten. Bei Verwendung einer Nafion-DMSO Dispersion als Elektrolyt-Ausgangssubstanz ist eine Erwärmung der Einheit auf ca. 140°C vorteilhaft. Die Trocknung der Elektrolytschicht kann mit einem Heißluftstrahl beschleunigt werden. Es folgt eine Nachbehandlung im Vakuumtrockenschränk, je nach verwendeter Elektrolytdispersion zwischen 130°C und 190°C, 10 min bis 5 h. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird die Einheit bei 30 bis 100°C, 30 min. bis 3 h, bevorzugt sind 1,5 h in 0,3 M - 3 M H₂SO₄ rückprotoniert, d.h. in die Säureform überführt. Danach wird die Einheit 30 min. bis 5 h bei 80-150°C gründlich in Millipore H₂O gereinigt. Die entsprechende zweite Elektrode wird wiederum bei etwa 20 bis 180°C auf den Elektrolytfilm aufgesprührt und bei 130°C bis 160°C mindestens 20 min getempert.

Als Trägersubstrat für Einzelzellen kann beispielsweise das Grafitpapier TGP-H-120 der Firma Toray verwendet werden. Es ist vorteilhaft, wenn das Papier tefloniert ist (ca. 15% bis 30% PTFE-Gehalt). In Anordnungen mit flächiger serieller Verschaltung von mehreren Zellen werden elektrisch nicht leitfähige Substrate eingesetzt. Zu den möglichen Materialien zählen verstreckte gefüllte Folien, poröse Keramiken, Membranen, Filter, Filze, Gewebe, Vliese insbesondere aus temperaturbeständigen Kunststoffen und mit geringen Oberflächenräuhigkeiten.

In einer besonderen Ausführungsform werden als poröse Materialien Folien verwendet die Schicht- und/oder Gérüstsilikate enthalten und verstreckt sind.

In Figure 1, 1 (A) , 1(B) und 1(C) wird schematisch der Querschnitt einer Brennstoffzelle mit einer Elektrodenstruktur gezeigt, wie sie mit dem klassischen Verfahren, beschichten einer Membran mit katalysatorenthaltenen Tinten oder mit Druckverfahren hergestellt werden kann. Die Brennstoffzelleneinheit beinhaltet gas- oder flüssige Reaktanden, d.h. die Zufuhr eines Brennstoffes und die Zufuhr eines Oxidationsmittels. Die Reaktanden diffundieren durch poröse Gasdiffusionsschichten und erreichen die porösen Elektroden, welche die Anode und Kathode bilden und an denen die elektrochemischen Reaktionen ablaufen. Die Anode ist von der Kathode durch eine Polymermembran getrennt, die ionenleitend ist. Die Anoden- und

Kathodenzuleitungen sind zur Verbindung an einen externen Schaltkreis oder zur Verbindung an weitere Brennstoffzelleinheiten notwendig. Fig. 1(A) ist eine vergrößerte Ansicht der Kathode der porösen Gasdiffusionselektrode, die auf einer Gasdiffusionschicht gefrägt ist und mit der elektrolytischen Polymermembran in Verbindung steht. Die Reaktanden diffundieren durch die Diffusionsstruktur, werden dabei gleichmäßig verteilt und reagieren anschließend in der porösen Elektrode. Figure 1(B) und 1(C) zeigen eine weitere Vergrößerung der Elektrode. Katalytisch aktive Partikel, entweder nichtgetragene Katalysatoren oder kohlenstoffgetragene Katalysatoren (Metallpartikel, die auf dem Träger verteilt sind) bestimmen die poröse Struktur. Zusätzliche hydrophile oder hydrophobe Partikel können anwesend sein, um die Wasser-Benetzbarkeit der Elektrode zu verändern oder um die Porengröße zu bestimmen. Zusätzlich dazu werden Ionomeranteile in die Elektrode durch Imprägnierung oder durch andere Methoden eingefügt, um die verschiedenen Funktionen einer effizienten Elektrode zu erfüllen: Es wird eine Erhöhung der ionischen Leitfähigkeit der Elektrode und damit verbunden eine Vergrößerung der Reaktionszone der katalytisch aktiven Partikel erreicht. Zugleich wird die elektronische Leitfähigkeit durch das Einbringen der Ionomeranteile, insbesondere perfluorierte Sulfonsäuren, erniedrigt. Bei einer empirischen Optimierung des Gehaltes kann aber ein Kompromiss zwischen elektronischer und ionischer Leitfähigkeit gefunden werden, der die Reaktionszone maximiert. Weiterhin dienen die Ionomeranteile zur Verbesserung der Haftung der Elektrode an die Membran, was insbesondere bei chemisch ähnlichen Materialien gilt. Dieses wird durch das für die Haftung günstige Fließverhalten von den fluorierten Polymeren bewirkt. Bei Verwendung von neuartigen und kostengünstigen Polymermembranen, wie z.B. Säure-Base-Blends auf Basis von Arylpolymeren führt das beschriebene Elektrodenkonzept zur Ausbildung schlecht haftender Schichten. Die Elektrodenstruktur und insbesondere die Grenzfläche zur Membran kann durch die hier beschriebene Erfindung verbessert werden. Anstatt eines Ionomers in der protonierten Form werden ein oder bevorzugt mehrere Ionomere in einer Vorstufen-Form in eine Dispersion oder in Lösung gebracht. Die Elektrolytmembran oder die Diffusionschicht wird mit dieser Dispersion und/oder Lösung als Elektrodeninte mittels geeigneter Verfahren beschichtet. Eine weitere Ausführungsform besteht in der Kombination mehrerer Vorläufer-Ionomere und anorganischer Partikel, um die Benetzbarkeit und die Rückhaltung des Wassers in der Elektrode zu verbessern. Durch eine gezielte Nachbehandlung, z.B. durch Hydrolyse oder durch einen Temperschritt werden die Eigenschaften der Elektrode verbessert. Die so hergestellte Elektrode erfüllt vorteilhaft die für die Anwendung notwendigen Funktionen. Durch das Verwenden von aufeinander abgestimmten Ionomeren und durch die Nachbehandlung findet eine ionische und/oder kovalente Vernetzung der Ionomere in der Elektrode statt, die zu einem ausgedehnten ionisch und/oder kovalentem Netzwerk in der Elektrodenschicht führt. Eine so hergestellte Elektrode besitzt vorteilhafte Eigenschaften sowohl bezüglich der Ausdehnung der Reaktionszone wie auch bezüglich der Haftung zur Membran. Dies gilt insbesondere für Membranen, die nicht aus perfluorierten Kohlenwasserstoffen bestehen. Zusätzlich erlaubt die Verwendung mehrkomponentiger Elektrolytmaterialien einen lagenweisen Aufbau der Katalysatorschicht, wodurch gezielt Struktur und Eigenschaften der Katalysatorschicht z.B. durch schichtweisen Aufbau oder durch Verwendung von Verfahren, die für Mehrfarbendruck geeignet sind, Verwendung finden können. Die Methode zeichnet sich durch eine außergewöhnliche Variabilität aus, die im weiteren beschrieben wird.

Nachfolgend eine Beschreibung der Elektrodeninten und Verfahren zu deren Herstellung, Aufbringung und Nachbehandlung der MEA

1. Sulfonierte Ionomere in Elektrodentinte

Ein wasserunlösliches sulfonierte Ionomer wird in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel gelöst (geeignete Lösungsmittel: N-Methylpyrrolidinon NMP, N,N-Dimethylacetamid DMAc, N,N-Dimethylformamid DMF, N-Methylacetamid, N-Methylformamid, Dimethylsulfoxid DMSO, Sulfolan). Durch kontrollierte Zugabe von Wasser werden Microgelteilchen des Polymers erzeugt. Zur gebildeten Suspension wird Katalysator und ggf. Porenbildner hinzugefügt und gerührt, bis die Suspension so homogen wie möglich ist. Gesamtpolymeranteil in Suspension 1-40 Gew%, bevorzugt sind 3-30 Gew.% und besonders bevorzugt sind 5-25 Gew.%.

2. Säure-Base-Blends in Elektrodentinte

2a Wasserlösliche Ionomere

Das wasserlösliche Kationenaustauscher-Ionomer wird in der Salzform SO3M, PO3M2 oder COOM (M=1-, 2-, 3- oder 4-wertiges Kation, Übergangsmetallkation, ZrO^{2+} , TiO^{2+} , Metallkation oder Ammoniumion NR4+ (R=H und/oder Alkyl und/oder Aryl oder Imidazoliumion oder Pyrazoliumion oder Pyridiniumion) in Wasser gelöst. Danach gibt man zur Lösung eine wässrige Lösung eines polymeren Amins oder Imins (z. B. Polyethylenimin), wobei das polymere Amin oder Imin primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen oder andere N-basische Gruppen tragen darf. Zur gebildeten Lösung wird Katalysator und ggf. Porenbildner hinzugefügt und die Suspension so sehr wie möglich homogenisiert. Nach Aufbringen der Katalysatorschicht wird die Membranelektrodeneinheit (MEA) in verdünnter wässriger Säure, bevorzugt Mineralsäure, besonders bevorzugt Phosphor-, Schwefel-, Salpeter-, und Salzsäure, nachbehandelt. Dabei werden die ionischen Vernetzungsstellen des Säure-Base-Blends gebildet, was zu einer Wasserunlöslichkeit des Ionomeranteils und zu einer mechanischen Stabilisierung in der Elektrodenschicht führt.

In einer speziellen Ausführungsform genügt auch ein Erhitzen der Membranelektrodeneinheit. Voraussetzung ist, dass der Säure-Base-Blend durch Bindungen blockiert ist, die durch Wärmezufuhr bzw. durch den Angriff von erhitztem warmem Wasser gelöst werden. Beispiele hierfür sind polymeren Sulfonsäuren, die durch Harnstoff in der Kälte deprotoniert wurden. Weiteres Beispiel sind Gegenkationen der polymeren Säure, die Titan- oder Zirkonkationen enthalten. Das Erhitzen kann auch in Wasser oder Wasserdampf erfolgen, besonders bevorzugt ist der Temperaturbereich bei Verwendung von Wasser zwischen 60°C und 150°C. Auf die Nachbehandlung in Säure kann dann verzichtet werden. Temperaturen über 100°C werden unter Druck z.B. in einem Autoklaven realisiert. Der Erhitzungsprozess kann unter milden Bedingungen auch durch eine Mikrowellenbestrahlung erfolgen.

Gesamtpolymeranteil in Suspension 1-40 Gew%, bevorzugt sind 3-30 Gew.% und besonders bevorzugt sind 5-25 Gew.%.

Vorteil des obengenannten Verfahrens ist das keine Anionen, aus der Säure oder aus der Tinte selbst mit dem Katalysator in Berührung kommen. Die Tinte kann ausschließlich auf Wasserbasis hergestellt werden.

2b Wasserunlösliche Ionomere

Das wasserunlösliche Kationenaustauscher-Ionomer wird in der Salzform SO3M, PO3M2 oder COOM (M=1-, 2-, 3- oder 4-wertiges Kation, Übergangsmetallkation, ZrO^{2+} , TiO^{2+} , Metallkation

oder Ammoniumion NR_4^+ ($\text{R}=\text{H}$ und/oder Alkyl und/oder Aryl oder Imidazoliumion oder Pyrazoliumion oder Pyridiniumion) in einem geeigneten Lösungsmittel, bevorzugt sind dipolar-aprotische Lösungsmittel beispielsweise N-Methylpyrrolidinon NMP, N,N-Dimethylacetamid DMAc, N,N-Dimethylformamid DMF, N-Methylacetamid, N-Methylformamid, Dimethylsulfoxid DMSO, Sulfolan oder Mischungen dieser Lösungsmittel untereinander oder Mischungen dieser Lösungsmittel mit Wasser oder Alkoholen (Methanol, Ethanol, i-Propanol, n-Propanol, Ethylenglycol, Glycerin etc.), gelöst. Danach gibt man zur Lösung eine Lösung eines polymeren Amins, Polymer mit Stickstoffgruppen oder Imins (z. B. Polyethylenimin) in einem geeigneten Lösungsmittel (dipolar-aprotische Lösungsmittel wie beispielsweise N-Methylpyrrolidinon NMP, N,N-Dimethylacetamid DMAc, N,N-Dimethylformamid DMF, N-Methylacetamid, N-Methylformamid, Dimethylsulfoxid DMSO, Sulfolan oder Mischungen dieser Lösungsmittel untereinander oder Mischungen dieser Lösungsmittel mit Wasser oder Alkoholen (Methanol, Ethanol, i-Propanol, n-Propanol, Ethylenglycol, Glycerin etc.)), wobei das polymere Amin, Polymer mit Stickstoffgruppen oder Imin primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen oder andere N-basische Gruppen (Pyridingruppen oder andere heteroaromatische oder heterocyclische Gruppen) tragen darf. Zur gebildeten Lösung wird Katalysator und ggf. Porenbildner hinzugefügt und die Suspension so sehr wie möglich homogenisiert. Dabei ist anzustreben, dass der Wasseranteil bei Verwendung von Lösungsmittel/Wasser-Gemischen möglichst hoch ist. Nach Aufbringen der Katalysatorschicht wird die MEA in Säure, bevorzugt in verdünnter wässriger Mineralsäure nachbehandelt. Dabei werden die ionischen Vernetzungsstellen des Säure-Base-Blends gebildet, was zu einer Stabilisierung des Ionomeranteils in der Elektrodenschicht führt. Alternativ kann wieder wie bei der Verwendung von wasserlöslichen Polymeren in Wasser nachbehandelt werden. Gesamtpolymeranteil in Suspension 1-40 Gew%, bevorzugt sind 3-30 Gew.% und besonders bevorzugt sind 5-25 Gew.%.

3. Kovalente Vernetzungskonzepte bei der Herstellung von Dünnschichtelektroden

Das wasserunlösliche Kationenaustauscher-Ionomer wird in der Salzform SO3M, PO3M2 oder COOM (M=1-, 2-, 3- oder 4-wertiges Kation, Übergangsmetallkation, ZrO^{2+} , TiO^{2+} , Metallkation oder Ammoniumion NR4+ (R=H und/oder Alkyl und/oder Aryl oder Imidazoliumion oder Pyrazoliumion oder Pyridiniumion) oder in seiner nichtionischen Vorstufe SO2Y, POY2, COY (Y=Hal (F, Cl, Br, I), OR, NR2, Pyridinium, Imidazolium) in einem geeigneten Lösungsmittel (dipolar-aprotische Lösungsmittel wie beispielsweise N-Methylpyrrolidinon NMP, N,N-Dimethylacetamid DMAc, N,N-Dimethylformamid DMF, N-Methylacetamid, N-Methylformamid, Dimethylsulfoxid DMSO, Sulfolan oder Mischungen dieser Lösungsmittel untereinander oder Mischungen dieser Lösungsmittel mit Wasser und/oder Alkoholen (Methanol, Ethanol, i-Propanol, n-Propanol, Ethylenglycol, Glycerin etc.) oder reinen Alkoholen oder Mischungen von Alkoholen gelöst. Danach gibt man zur Lösung eine Lösung eines Vernetzungsgruppen enthaltenden Polymers in geeigneten Lösungsmitteln (dipolar-aprotische Lösungsmittel wie beispielsweise N-Methylpyrrolidinon NMP, N,N-Dimethylacetamid DMAc, N,N-Dimethylformamid DMF, N-Methylacetamid, N-Methylformamid, Dimethylsulfoxid DMSO, Sulfolan oder Mischungen dieser Lösungsmittel untereinander oder Mischungen dieser Lösungsmittel mit Wasser oder Alkoholen (Methanol, Ethanol, i-Propanol, n-Propanol, Ethylenglycol, Glycerin etc.) oder reinen Alkoholen) hinzu, wobei das Vernetzungspolymer folgende Gruppen tragen kann:

Alkengruppen $-RC=CR_2$ (werden mit Peroxiden oder mit Si-H-Gruppen enthaltenden Siloxanen via Hydrosilylierung vernetzt)

und/oder Sulfatgruppen $-SO_2M$ (werden mit Di- oder Oligohalogenverbindungen, z. B. alpha,omega-Dihalogenalkanen vernetzt)

und/oder Tertiäre Aminogruppen oder Pyridylgruppen (werden mit Di- oder Oligohalogenverbindungen, z. B. alpha,omega-Dihalogenalkanen vernetzt)

Zur gebildeten Lösung wird Katalysator und ggf. Porenbildner hinzugefügt und die Suspension so sehr wie möglich homogenisiert. Dabei ist anzustreben, dass der Wasseranteil bei Verwendung von Lösungsmittel/Wasser-Gemischen möglichst hoch ist. Vor dem Aufbringen der Katalysatorschicht werden der Suspension Vernetzungsinitiatoren (z. B. Peroxide) oder Vernetzer (Di- oder Oligohalogenverbindungen, Hydrogensiloxane etc.) hinzugefügt. Die vernetzungsfähigen Gruppen in der Tinte reagieren untereinander und mit den vernetzungsfähigen Gruppen der Membran. Um die Reaktion der vernetzungsfähigen Gruppen in der Tinte mit sich selbst einzuschränken wird ein Verfahren beschrieben, das von polymergebundenen Alkylhalogenidgruppen ((Halogen = Jod, Brom, Chlor oder Fluor) bevorzugt ist Jod und Brom)) auf der Membranoberfläche und von polymer gebundenen Sulfatgruppen in der Tinte ausgeht. Alternativ kann auch von endständigen Arylhalogenidgruppen ausgegangen werden. Dann ist Fluor als Abgangsgruppe bevorzugt.

Diese Verfahren, besonders bei Alkylhalogenid, hat den Vorteil das die Zugabe eines Vernetzers zur Katalysatortinte entfällt. Dies erleichtert wesentlich die technische Herstellung der MEA in der Produktion. Die Tinte wird aufgebracht, z.B. aufgesprührt oder gerakelt und reagiert gezielt mit der Membranoberfläche.

Nach Aufbringen der Katalysatorschicht wird die MEA in verdünnter wässriger Mineralsäure und/oder in Wasser bei einer Temperatur zwischen 0 und 150°C, bevorzugt zwischen 50° und

90°C nachbehandelt. Dabei werden die ionischen Vernetzungsstellen des Säure-Basc-Blends gebildet, was zu einer Stabilisierung des Ionomeranteils in der Elektrodenschicht führt. Gesamtpolymeranteil in Suspension 1-40 Gew%, bevorzugt sind 3-30 Gew.% und besonders bevorzugt sind 5-25 Gew.%.

4. Verwendung von nichtionischen Vorstufen von Kationenaustauscher-Ionomeren

Die wasserunlösliche nichtionische Vorstufe eines Kationenaustauscher-Ionomers SO₂Y, POY₂, COY (Y=Hal (F, Cl, Br, I), OR, NR₂, Pyridinium, Imidazolium) in einem geeigneten Lösungsmittel (Etherlösungsmittel wie Tetrahydrofuran, Diethylether, Dioxan, Oxan, Glyme, Diglyme, Triglyme, dipolar-aprotische Lösungsmittel wie beispielsweise N-Methylpyrrolidinon NMP, N,N-Dimethylacetamid DMAc, N,N-Dimethylformamid DMF, N-Methylacetamid, N-Methylformamid, Dimethylsulfoxid DMSO, Sulfolan oder Mischungen dieser Lösungsmittel untereinander oder Mischungen dieser Lösungsmittel mit Wasser oder Alkoholen (Methanol, Ethanol, i-Propanol, n-Propanol, Ethylenglycol, Glycerin etc.) gelöst. Zur gebildeten Lösung wird Katalysator und ggf. Porenbildner hinzugefügt und die Suspension so sehr wie möglich homogenisiert. Nach Aufbringen der Katalysatorschicht wird die MEA in verdünnter wässriger Mineralsäure nachbehandelt. Dabei werden die nichtionischen Vorstufen der Kationenaustauschergruppen in die Kationenaustauschergruppen umgewandelt. Zur Lösung der Polymere können gegebenenfalls noch basische Polymere oder deren Vorstufen (Aminogruppe durch Schutzgruppe geschützt) oder/und Vernetzer hinzugefügt werden, um die Stabilität des Ionomers in der Elektrodenschicht zu erhöhen. Gesamtpolymeranteil in Suspension 1-40 Gew%, bevorzugt sind 3-30 Gew.% und besonders bevorzugt sind 5-25 Gew.%.

5. Addition anorganischer Nanoteilchen oder von ihren organischen Vorstufen zu Dünnschichtelektroden

Zu den oben beschriebenen Polymerlösungen können noch anorganische Nanoteilchen oder deren organische Vorstufen hinzugefügt werden.

Anorganische Nanoteilchen:

- a) Gegebenenfalls wasserhaltiges stoichiometrisches oder nichtstöchiometrisches Oxid $MxOy \cdot nH2O$ (oder eine Mischung von Oxiden) bzw. Hydroxid, wobei M die Elemente Al, Ce, Co, Cr, Mn, Nb, Ni Ta, La, V, Ti, Zr, Sn, B und W sowie Si darstellt. Alle keramischen Stoffe liegen in Form von nanokristallinen Pulvern (1-100 nm) vor, die Oberfläche von > 100 m²/g aufweisen. Die bevorzugte Teilchengröße liegt bei 10 - 50 nm.
- b) Stöchiometrische oder nichtstöchiometrische schwerlösliche Metallphosphate oder Metallhydrogenphosphate bzw. Heteropolysäuren von Al, Ce, Co, Cr, Mn, Nb, Ni Ta, La, V, Ti, Zr und W, die in Form nanokristalliner Pulver vorliegen.

Organische Vorstufen:

Metall/Element-Alkoxide/Ester von Ti, Zr, Sn, Si, B, Al

Metallacetylacetone, z. B. Ti(acac)₄, Zr(acac)₄

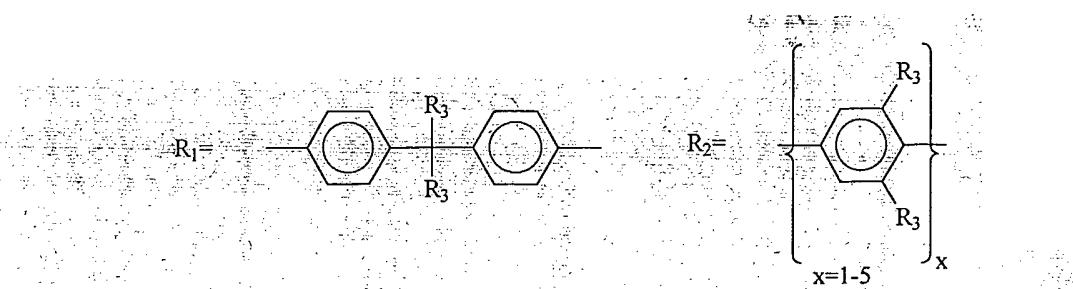
Mischverbindungen aus Metall/Element-Alkoxiden und Metallacetylacetonaten, z. B. Ti(acac)₂(O*i*Pr)₂ etc.

organische Aminoverbindungen von Ti, Zr, Sn, Si, B, Al

Die organischen Vorstufen der Metallsalze oder -oxide oder -hydroxide werden bei der Nachbehandlung der herstellten MEAs in wässriger Säure und/oder wässriger Base oder Basenlösung zersetzt, wobei die Metallsalze oder -oxide oder -hydroxide in der Elektrodenmatrix freigesetzt werden.

Hauptketten der bei der Elektrodenherstellung Verwendung findenden Polymere

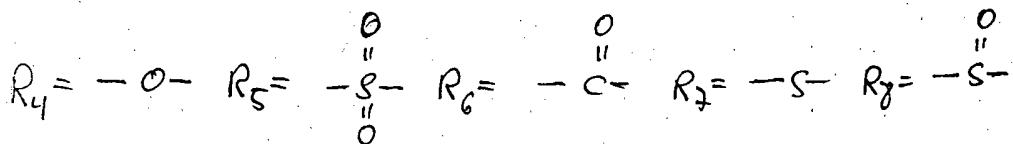
- (Polystyrolé (Polystyrol, Poly- α -methylstyrol, Polypentafluorostyrol)
- Polybutadiene, Polyisoprene
- Polyethylenimine
- Polybenzimidazole
- Polyvinylimidazole
- Polyvinylpyridine; Polyvinylpyridiniumhalogenide
- Polycarbazole
- Polyvinylcarbazole
- Polypthalazinone
- Polyanilin
- Polyoxazole
- Polypyrrole
- Polythiophene
- Polyphenylenvinylén
- Polyazulen
- Polypyren
- Polyindophenine
- Arylhauptkettenpolymere, die folgende Baugruppen enthalten können:



Dabei steht R_3 für H, C_nH_{2n+1} mit $n=1-30$, Hal, C_nHal_{2n+1} mit $n=1-30$; es werden als R_3 Methyl oder Trifluormethyl oder Phenyl bevorzugt.

x kann dabei zwischen 1 und 5 liegen.

Diese Baugruppen können miteinander durch folgende Brückengruppen R_4 bis R_8 verbunden sein:



Dabei werden als Polymerhauptketten folgende Polymere bevorzugt:

- Polyethersulfone wie PSU Udel®, PES Victrex®, PPhSU Radel R®, PEES Radel A®, Ultrason®, Victrex® HTA, Astrel®
- Polyphenylene wie Poly-p-phenylene, Poly-m-Phenylene und Poly-p-stat-m-phenylene;
- Polyphenylenether wie Polyphenylenoxid (PPO, Poly(2,6-dimethylphenylenether)) und Poly(2,6-diphenylphenylenether);
- Polyetherketone wie Polyetherketon PEK Victrex®, Polyetheretherketon PEEK Victrex®, Polyetherketonetherketonketon PEKEKK Ultrapek®, Polyetheretherketon-keton PEEKK Hoechst, Polyetherketonketon PEKK
- Polyphenylensulfid

Beschreibung der Membranelektrodeneinheit-Entwicklung

Die Verwendung der oben beschriebenen Ionomermaterialien eröffnet eine weite Variabilität der Transporteigenschaften für Ionen, Wasser und Reaktanden in der Brennstoffzelle. Als besonders vielversprechend erweist sich die Beschichtung von Elektrolytmembranen mit einer porösen Katalysatorschicht aus einer wässrigen oder lösungsmittelhaltigen Suspension.

Die fertige Katalysatorschicht besteht aus folgenden Feststoffbestandteilen

- 20-99, wt % Katalysatoranteil
- 0,1-80wts% Ionomeranteil
- 0-50 wt% Hydrophobierungsmittel (z.B. PTFE)
- 0-50 wt% Porenbildner (z.B. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$)
- 0-80 wt% elektronisch leitende Phase (z.B. Leitruß, oder C-Faserkurzschnitt)

Der Feststoffgehalt in der zur Beschichtung verwendeten Suspension beträgt 1-60 wt%.

Zur Beschichtung können folgende Verfahren zum Einsatz kommen.

- Sprühbeschichtung
- Druckverfahren
 - z.B. Siebdruck, Hochdruck, Tiefdruck, Tampondruck, Tintenstrahldruck, Schablonendruck
- Rakelverfahren

Die Verwendung mehrkomponentiger Elektrolytmaterialien erlaubt einen lagenweisen Aufbau der Katalysatorschicht, wodurch gezielt Struktur und Eigenschaften der Katalysatorschicht z.B. durch schichtweisen Aufbau oder durch Verwendung von Verfahren, die für Mehrfarbendruck geeignet sind, Verwendung finden können.

Durch Variation des Gesamtanteils an ionisch leitender Phase sowie deren Vorliegen in der Elektrodeninte (Lösung, Suspension) können Porosität und Leitfähigkeit der Schichten gezielt beeinflusst werden.

Durch Aufbau gradierter Schichten z.B. durch Variation des Anteils saurer und basischer Polymere können mechanische Eigenschaften, die ionische Leitfähigkeit, das Wasserbindungsvermögen und die Quellungsfähigkeit der Katalysatorschichten beeinflusst werden.

Durch die Verwendung vollständig wasserlöslicher Ausgangsinomere wird die Kontamination der Katalysatoroberflächen durch organische Lösungsmittel verhindert.

Die Freisetzung anorganischer Nanoteilchen kann den Wasserhaushalt in der Katalysatorschicht positiv beeinflussen.

Der Einsatz protonenleitender anorganischer Nanoteilchen erlaubt den Betrieb unter reduzierter Befeuchtung.

Alle neuartigen Ionomerstrukturen in der Elektrodenstruktur bewirken gute Leistungsichten der Zelle und verbessern entscheidend die Haftung der Elektrode an die Membran. Dieses ist insbesondere für den Langzeitbetrieb wichtig. Es zeigt sich, dass gute Leistungsdaten der Zelle insbesondere bei niedrigen Ionomergehalten mit den neuartigen Elektrodenstrukturen im Vergleich zum häufig benutzten Nafion-Ionomer erreicht werden. Beste Ergebnisse werden für 1 G-% und 10 G-% erzielt, während bei Nafion die entsprechenden Werte bei 15 - 40 G-% liegen. Dies verdeutlicht die Ausbildung eines ausgeprägten Ionomer-Netzwerkes, dass auch den geringeren Bedarf an kostenträchtigen Ionomer für die Elektrodenherstellung bedeutet.

Nachfolgend wird ein erfindungsgemäßes Verfahren beschrieben wie Polymere, die in einer Tinte enthalten sind kovalent an eine Membran gebunden werden. Es wird von einer Membran ausgegangen, die wenigstens an ihrer Oberfläche Sulfonsäurechloridgruppen trägt. Diese werden in einer wässrigen Natriumsulfit-Lösung teilweise bevorzugt an der Oberfläche zu Sulfatgruppen reduziert. Die Katalysator-Tinte enthält zusätzlich zu den bereits oben beschriebenen Beispielen wenigstens noch ein Polymer, das Sulfatgruppen trägt. Kurz, d.h. weniger als 15 Minuten vor dem Aufsprühen der Tinte auf die Membran, wird zur Tinte eine di- oder oligo- Halogenverbindung gegeben. Es kommt zur bekannten kovalenten Vernetzung der Sulfatgruppentragenden Moleküle sowohl von den polymeren Molekülen in der Tinte, als auch zwischen den polymeren Molekülen der Tinte und der Membranpolymere, die ja vernetzungsfähige Sulfatgruppen an ihrer Oberfläche haben.

Eine Variation dieses Verfahrens ist die Sulfatgruppen, an der Oberfläche der Membran vor dem in Kontakt bringen mit der Katalysator-Tinte, mit einem Überschuss an di- oder oligo- Halogenverbindungen abreagieren zu lassen, so daß nun endständige Halogengruppen tragende Reste sich an der Membranoberfläche befinden. Sprüht man nun die Tinte auf werden die Sulfatgruppen der Tintenpolymere ausschließlich mit den endständigen vernetzungsfähigen Halogengruppen der Membranoberfläche kovalent vernetzt (Abb.9).

In einer weiteren Variation kann die Reihenfolge auch vertauscht werden. Die Membranoberfläche trägt die Sulfatgruppen, während die Tintenpolymere endständige Vernetzungsfähige Halogengruppen tragen. Dieses Verfahren Polymere mit endständigen vernetzungsfähigen Halogengruppen und Polymere mit endständigen Sulfatgruppen miteinander kovalent zu vernetzen kann auch in den oben angeführten Sprühverfahren zum gezielten Aufbau von selektiven bzw. funktionellen Schichten genutzt verwendet werden. In einer bevorzugten Ausführungsform haben die Halogengruppen tragenden Polymere bzw. die Sulfatgruppen tragenden Polymere zusätzlich noch weitere funktionelle Gruppen auf der gleichen Polymerhauptkette.

Beispiel zur Ausführung: Polyetheretherketonsulfonsäurechlorid wird in NMP gelöst auf einer Unterlage z.B. eine Glasplatte zu einem dünnen Film ausgezogen. Das Lösungsmittel wird in einem Trockenschrank abgedampft. Die Folie wird von Glasplatte abgetrennt und in eine wässrige Natriumsulfit-Lösung gegeben. Die Natriumsulfitlösung ist eine in Wasser gesättigte Lösung bei Raumtemperatur. Die Membran wird mit der Lösung auf eine Temperatur von 60°C gebracht. Dabei werden die Sulfonsäurechloridgruppen bevorzugt an der Oberfläche zu Sulfatgruppen reduziert. Jetzt kann auf mehreren Wegen weiter gegangen werden.

Weg 1: Die Folie mit den oberflächlichen Sulfatgruppen wird mit einer di- oder oligo- Halogenverbindung, z.B. Dijodalkan im Überschuss in einem die Membran nicht lösenden Lösungsmittel (z.B. Aceton) versetzt. Mit Überschuss ist gemeint, dass mehr als doppelt so viel

Halogenatome vorhanden sind im Alkylierungsreagenz, als an abzureagierenden Sulfonatgruppen existieren. Die Sulfonatgruppen reagieren mit dem di-Jod-alkan zu Polymer-SO₂-Alkan-Jod. Die Oberfläche der Folie trägt nun endständige vernetzungsfähige Alkyljodide. Eine Katalysatortinte wird so hergestellt, daß sie zu weiteren anderen funktionellen Gruppen auf Polymeren noch Polymere enthält, die Sulfonatgruppen tragen. Diese reagieren augenblicklich bei Benetzung mit der Membranoberfläche kovalent mit den endständigen Alkyljodidgruppen ab. Diese kovalente ist die festste Verbindung die ein Membranpolymer mit einem Tintenpolymer eingehen kann. Der endstandene Verbund ist äußerst stabil.

Wasserlösliche sulfonierte Polymere bilden mit polymeren Aminen wasserunlösliche Komplexe. Die ist Stand der Technik. Es wurde nun überraschend festgestellt, das sulfonierte Polymere in Wasser gelöst sich mit einem herkömmlichen Tintenstrahldrucker definiert auf eine Oberfläche aufbringen lassen. Die Grenze ist die Punktauflösung (dot/inch) der Druckpatrone. Polymere Amine mit einem hohen Gehalt an Stickstoffgruppen, der IEC an Basischen Gruppen muß über 6 liegen, insbesondere Polyvinylpyridin (P4VP) und Polyethylenimin lassen sich in verdünnter Salzsäure, Polyethylenimin auch nur in Wasser, auflösen. Dabei nimmt der pH-Wert der Lösung zu. Dies gelingt bis zur Neutralität. Das Hydrochlorid des polymeren Amins, hier von P4VP ist nun in Wasser gelöst und lässt sich überraschender Weise ebenfalls sehr einfach über einen Tintenstrahldrucker auf eine Oberfläche auftragen. Verwendet man nun eine Druckpatrone, die ein Kammersystem für verschiedene Farben hat, so lässt sich ein beliebiges Gemisch von einer polymeren Säure und einer polymeren Base auf eine Oberfläche aufdrucken bzw. aufbringen. Die basischen und sauren Polymere reagieren zu wasserunlöslichen dichten Polyelektrolytkomplexen ab. Das Verhältnis zwischen der polymeren Säure und der polymeren Base lässt sich über die Software beliebig einstellen. Es lassen sich so Gradienten von sauren und basischen Polymern und den Gemischen in jedem gewünschten Verhältnis herstellen. Die Auflösung ist alleine von der Auflösung der Druckpatrone abhängig. Mit diesem Verfahren lassen sich nach einiger Übung auch Disperionen von Katalysatortinten die Kohlenstoffpartikel enthalten versprühen in Kombination mit polymeren Säuren und polymeren Basen. Dadurch lassen sich Mikrobrennstoffzellen erzeugen, die durch die Membran hindurch über gedruckte elektronenleitfähige Strukturen, wahlweise in Serie oder paralell verschaltet werden können. Beispiel zur Ausführung: Der Druckpatrone aus einem Deskjet (HP) wird das Schaumstoffkissen entfernt und die entsprechende wässrige Lösung entweder des polymeren Amins oder der polymeren Säure eingefüllt. Zweckmäßigerweise wird der Behälter nicht vollständig gefüllt (die Hälfte ist ausreichend). Grafitpapier [REDACTED] der Firma Toray, welches vorher schon mit Katalysator im Sprühverfahren beschichtet worden ist, wird nun wie ganz normales Papier bedruckt. Das Verfahren kann mehrfach abwechselnd und wiederholt werden so entsteht ein Säure-Base-Blend. Auf der Oberfläche des Grafitpapier.

Zur direkten Darstellung eines Säure-Base-Blends wird eine Mehrkammerfarbpatrone mit den Lösungen für die polymeren Säure und die polymeren Base befüllt. Zusätzlich wird die dritte Kammer (HP-Tintenstrahlpatrone) mit einer Lösung befüllt die Platin-hexa-chlorid enthält. Die Patrone für die "schwarze" Farbe wird für eine Kohlenstoffdisperion verwendet die als Treibmittel im Inkjet-Prozeß noch Zusätze von niedrigsiedenden Alkoholen enthält, bevorzugt sind 3-7% Isopropanol. Damit lassen sich Kohlenstoffpartikel, die kleiner als die Düsenöffnungen der Inkjet-Patrone sind versprühen. Eine nahezu unbegrenzte Anzahl von Variationsmöglichkeiten im Schichtaufbau sowohl vertikal als auch horizontal sind dadurch realisierbar. Es lassen kleinste Strukturen gezielt aufbauen.

Ausführungsbeispiele der Erfindung sind in den Zeichnungen dargestellt und werden im Folgenden näher beschrieben.

Es zeigen

Abb. 3: den stapelweisen Aufbau mehrerer Einheiten in bipolarer Bauweise, beispielhaft mit vier Einheiten

Abb. 4: die flächige serielle Verschaltung in Seitenansicht, beispielhaft mit vier Einheiten

Abb. 5: schematisch die flächige serielle Verschaltung in Draufsicht, beispielhaft mit vier Einheiten

Abb. 6: eine mögliche Ausführungsform einer flächig seriellen Verschaltung mit zusätzlicher externer Verschaltung

Abb. 7: schematisch die gleichzeitige serielle und parallele Verschaltung auf einem Substrat, beispielhaft mit acht Einheiten

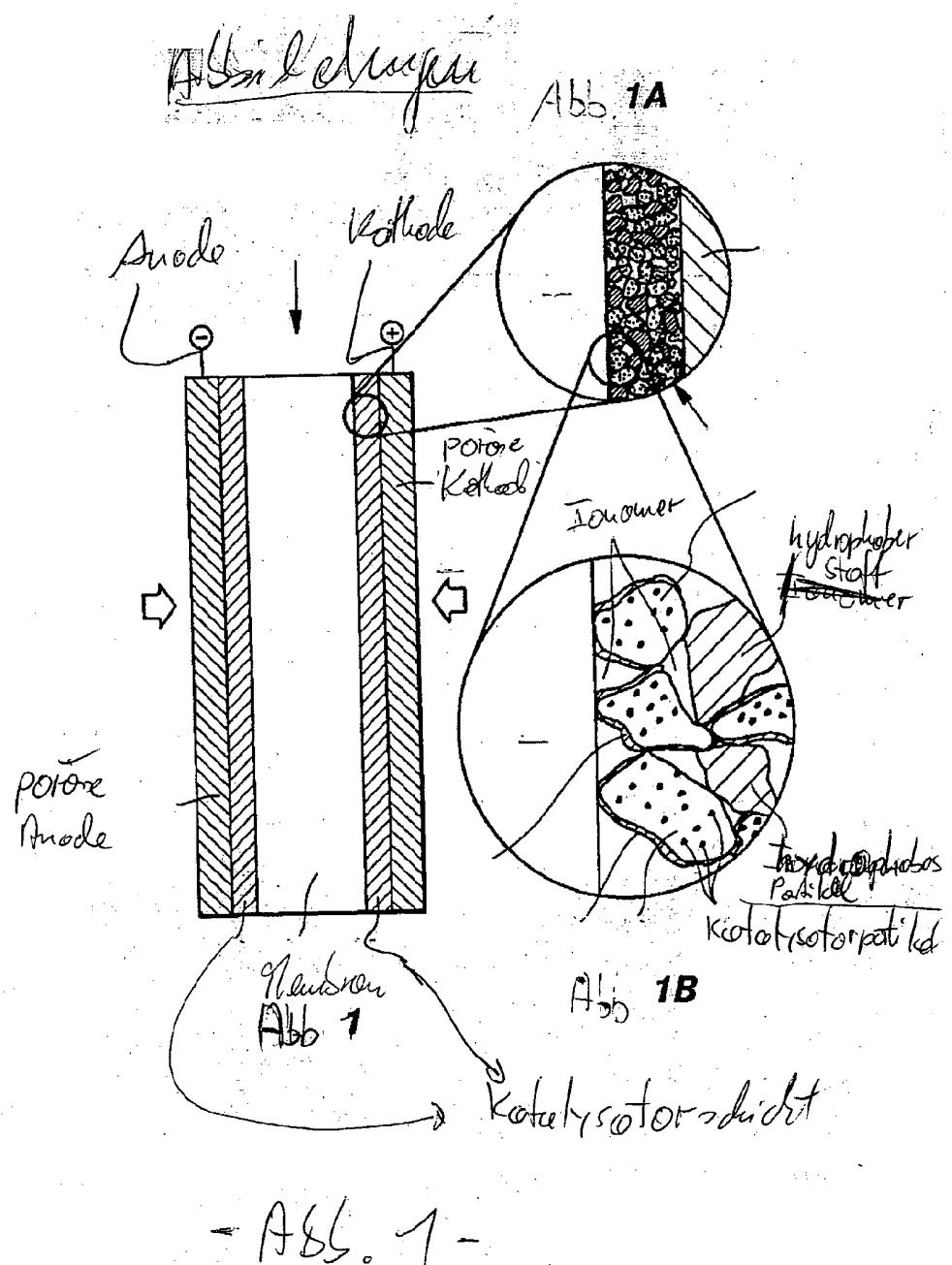
Abb. 8: schematisch die Verschaltung einzelner Zellen, wobei das poröse Substrat eine zylindrische Form hat

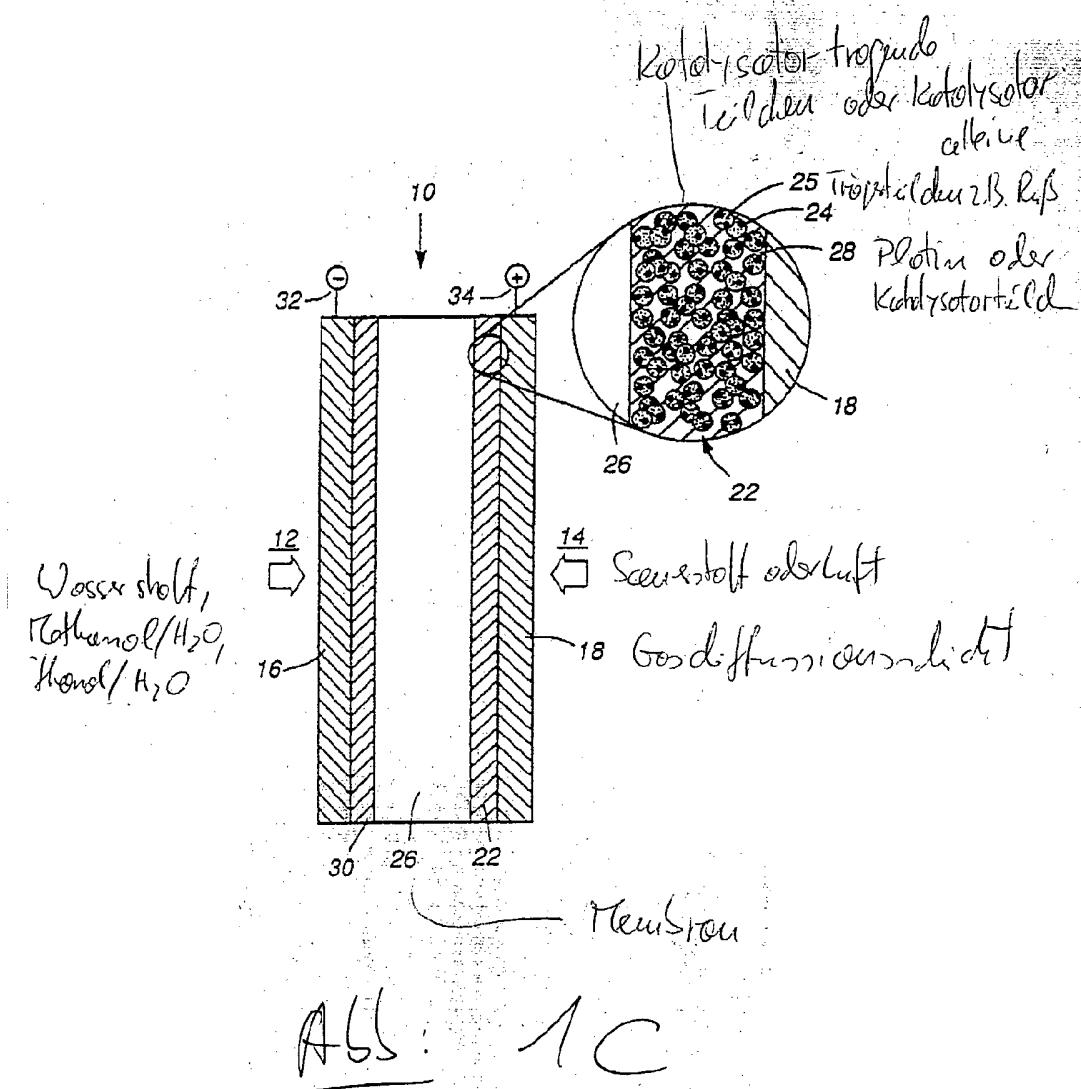
Abb. 8b: schematische Verschaltung einzelner Zellen, wobei das poröse Substrat eine zylindrische Form hat und durch den Zylinder der Brennstoff z.B. Wasserstoff oder Methanol zugeführt wird

Abb. 8c: schematische Verschaltung einzelner Zellen, wobei das poröse Substrat eine zylindrische Form hat und durch den Zylinder der Sauerstoff bzw. die Luft zugeführt wird

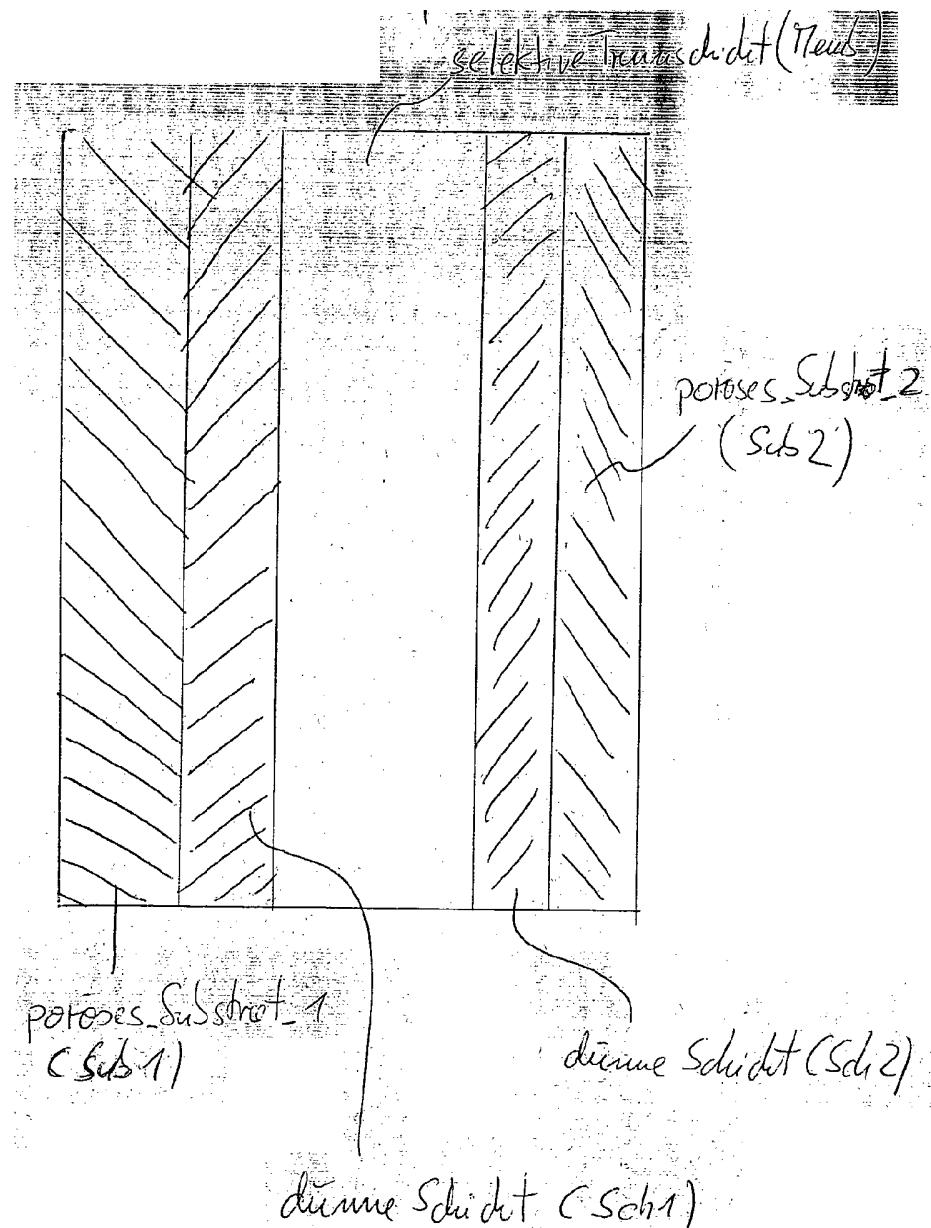
Ansprüche

1. Verwendung von geeigneten Dispersionen zum schichtweisen Aufbau eines galvanischen Elementes, wobei die Schichten insbesondere nur mit einer Herstellungsmethode aufgebracht werden und verschiedene funktionale Eigenschaften besitzen. Insbesondere vorteilhafte Herstellungsmethoden sind Sprühverfahren, Druckverfahren (z.B. Siebdruck, Hochdruck, Tiefdruck, Tampondruck, Tintenstrahldruck, Schablonendruck), Rakelverfahren, CVD-Verfahren, lithografische Verfahren oder Abziehbildverfahren. Die funktionalen Eigenschaften der Schichten können einzeln oder in beliebiger Kombination vorliegen und umfassen ionische Leitfähigkeit, elektronische Leitfähigkeit, gemischte ionische und elektronische Leitfähigkeit, hydrophobe, hydrophile, katalytische Eigenschaften, sowie mechanische Eigenschaften wie gute Haftung, hohe Zugfestigkeit und angepasste thermische Ausdehnung. Die Schichten können porös oder dicht ausgebildet sein.
2. Aufbringung der unter Anspruch 1 genannten Dispersionen auf ein poröses Trägersubstrat, dessen offene Porosität mindestens 50% betragen sollte, wobei das Trägersubstrat sowohl elektronisch leitfähig oder nicht leitfähig sein kann. Eine bevorzugte Ausführung beinhaltet ein Substrat mit möglichst glatter Oberfläche, chemischer Stabilität insbesondere gegenüber Säuren und organischen Lösungsmitteln, thermische Beständigkeit bevorzugt bis max. 350°C, hoher mechanischer Stabilität, insbesondere mit einer Biegesteifigkeit von größer als 30 MPa und einem Elastizitätsmodul von größer als 9000 MPa.
3. Bildung von porösen Schichten mit den unter Anspruch 1 genannten Dispersionen durch geeignete Herstellungsverfahren oder Zusatz von geeigneten Porenbildnern.





3/7



- A 55. 2 -

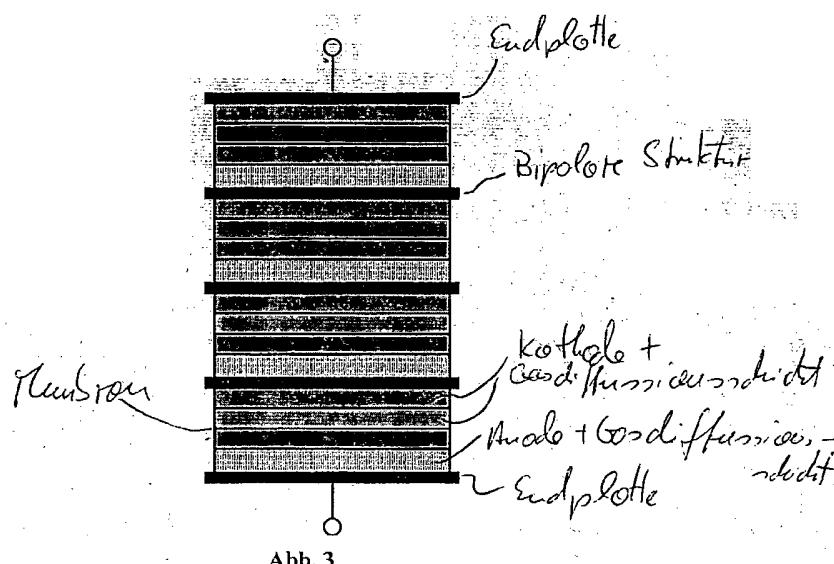


Abb. 3

Elektrolyt (z.B. Polymer electrolyte wie Nafion®)

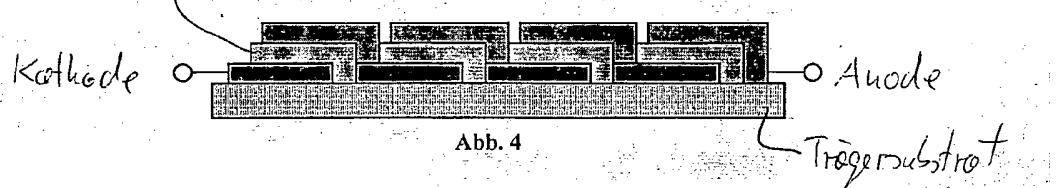


Abb. 4

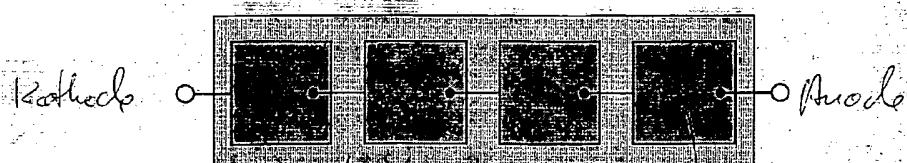


Abb. 5

Trägersubstrat
(Polyelektrolytisch
mit Katalysator)

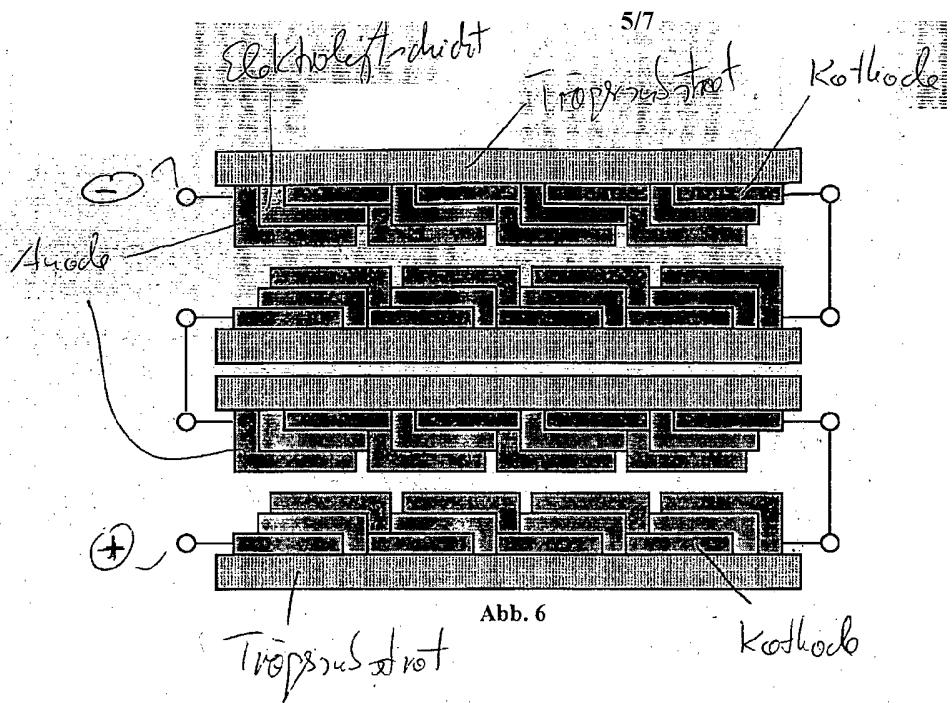


Abb. 6

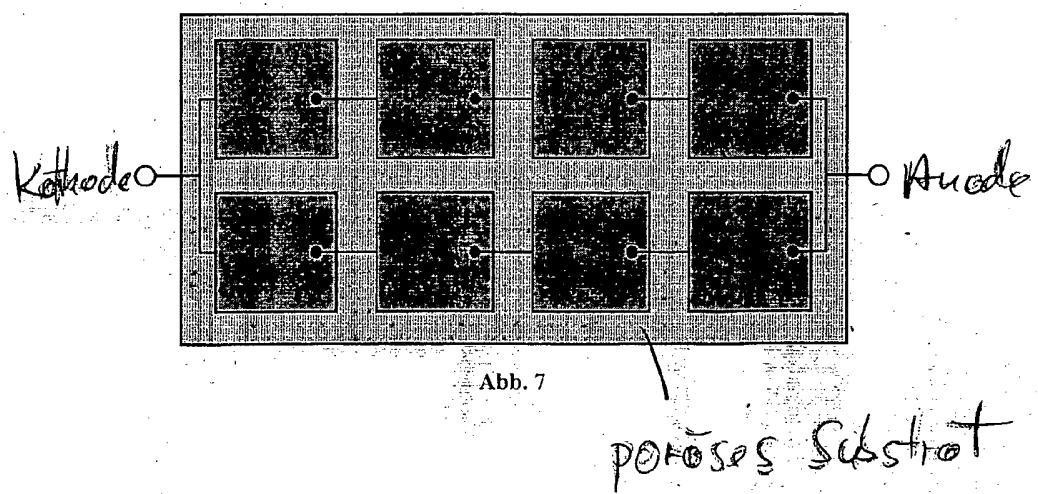
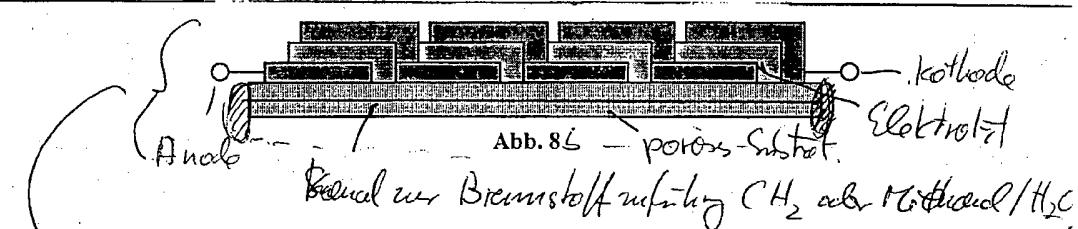
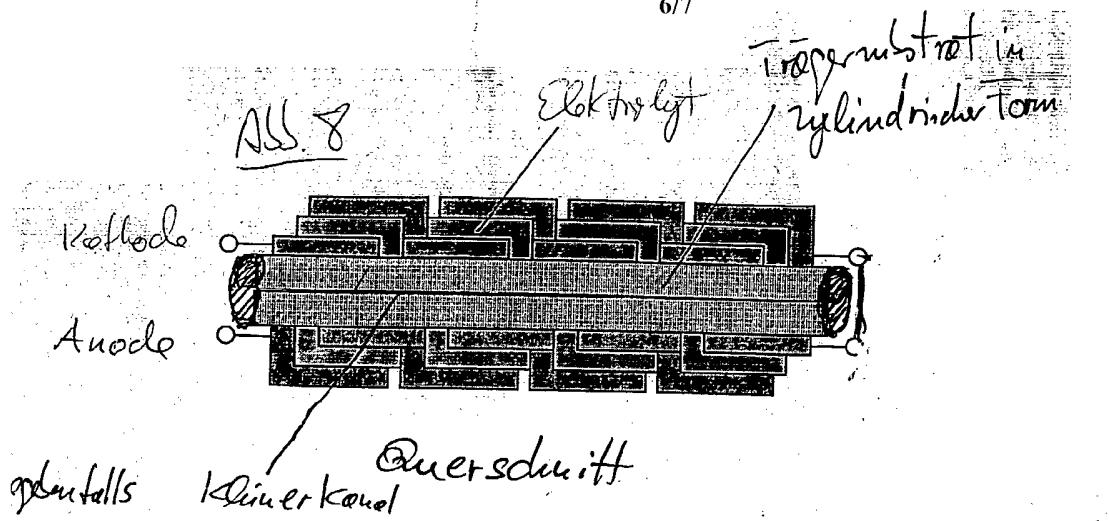


Abb. 7

6/7



→ Querschnitt hier davor die halbe Darstellung
wie bei Abb. 8

