



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 11 2006 002 630 T5** 2008.08.21

(12)

## Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der  
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2007/047262**  
in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)  
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2006 002 630.5**  
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US2006/039543**  
(86) PCT-Anmeldetag: **10.10.2006**  
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **26.04.2007**  
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung  
in deutscher Übersetzung: **21.08.2008**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **H01M 4/90** (2006.01)  
**H01M 4/86** (2006.01)

(30) Unionspriorität:  
**11/248,561 12.10.2005 US**

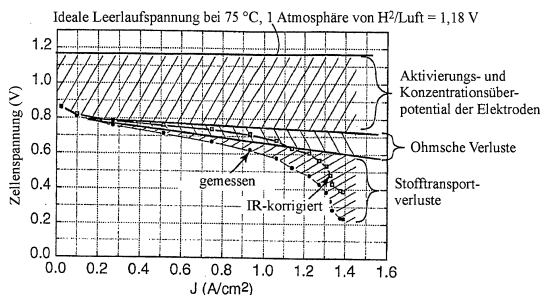
(71) Anmelder:  
**3M Innovative Properties Co., St. Paul, Minn., US**

(74) Vertreter:  
**Vossius & Partner, 81675 München**

(72) Erfinder:  
**Debe, Mark K., Saint Paul, Minn., US; Hendricks, Susan M., Saint Paul, Minn., US; Vernstrom, George D., Saint Paul, Minn., US; Schmoeckel, Alison K., Saint Paul, Minn., US; Atanasoski, Radoslav, Saint Paul, Minn., US; Hamilton Jr., Clayton V., Saint Paul, Minn., US**

(54) Bezeichnung: **Brennstoffzellen-Nanokatalysator**

(57) Hauptanspruch: Brennstoffzellen-Kathodenkatalysator, der nanostrukturierte Elemente mit mikrostrukturierten Träger-Whiskern aufweist, die nanoskopische Katalysatorpartikel tragen; wobei der Katalysator aufweist: Platin und Mangan sowie mindestens ein anderes Metall, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Metallen der Gruppe VIb, Metallen der Gruppe VIIb und Metallen der Gruppe VIIIb außer Platin und Mangan besteht; wobei das Volumenverhältnis von Platin zur Summe aller anderen Metalle im Katalysator zwischen etwa 1 und etwa 4 liegt und wobei der Mn-Gehalt gleich oder größer als etwa 5 Mikrogramm/cm<sup>2</sup> flächenbezogene Masse ist.



**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung kam mit staatlicher Unterstützung im Rahmen der vom US-Energieministerium (DOE) vergebenen Kooperationsvereinbarung DE-FC36-02AL67621 zustande. Der Staat hat bestimmte Rechte an der Erfindung.

**Gebiet der Erfindung**

**[0002]** Die Erfindung betrifft nanostrukturierte Dünnschicht-(NSTF-)Katalysatoren, die als Brennstoffzellen-Kathodenkatalysatoren von Nutzen sind.

**Hintergrund der Erfindung**

**[0003]** Die US-A-5879827, deren Offenbarung hierin durch Verweis aufgenommen ist, offenbart nanostrukturierte Elemente mit nadelförmigen mikrostrukturierten Träger-Whiskern (Haarkristallen), die nadelförmige nanoskopische Katalysatorteilchen tragen. Die Katalysatorteilchen können abwechselnde Schichten aus unterschiedlichen Katalysatormaterialien aufweisen, die sich in Zusammensetzung, Legierungsgrad oder Kristallinitätsgrad unterscheiden können.

**[0004]** Die US-Patentanmeldung Nr. 2002/0004453 A1, deren Offenbarung hierin durch Verweis aufgenommen ist, offenbart Brennstoffzellen-Elektrodenkatalysatoren mit abwechselnden platinhaltigen Schichten und Suboxide eines zweiten Metalls enthaltenden Schichten, die eine frühzeitig einsetzende CO-Oxidation zeigen.

**[0005]** Die US-A-5338430, 5879828, 6040077 und 6319293, deren Offenbarungen hierin durch Verweis aufgenommen sind, betreffen ebenfalls nanostrukturierte Dünnschichtkatalysatoren.

**[0006]** Die US-A-4812352, 5039561, 5176786 und 5336558, deren Offenbarungen hierin durch Verweis aufgenommen sind, betreffen Mikrostrukturen.

**[0007]** Die US-Patentanmeldung Nr. 10/674594, deren Offenbarung hierin durch Verweis aufgenommen ist, offenbart Brennstoffzellen-Kathodenkatalysatoren mit Nanostrukturen, die durch Abscheiden abwechselnder Schichten aus Platin und einer zweiten Schicht auf einen Mikrostrukturträger gebildet sind, was einen ternären Katalysator bilden kann.

**[0008]** Die US-Patentanmeldungen Nr. 10/945178 und 10/944998, deren Offenbarungen hierin durch Verweis aufgenommen sind, offenbaren Brennstoffzellen-Membranelektrodenanordnungen und Brennstoffzellen-Polymerelektrolytmembranen mit gebundenen anionischen funktionellen Gruppen und Mn- oder Ru-Kationen oder mit Manganoxiden, die erhöhte Dauerbeständigkeit demonstrieren.

**[0009]** Ludvigson, J. Mater. Chem., 11 (2001) 1269–1276; Michas, J. Membrane Sci., 29 (1986) 239–257 und die JP-A-2001/118591 (Morimoto) offenbaren angeblich Polymerelektrolytmembranen, die durch ein Verfahren hergestellt sind, das allgemein als Eintauchen einer Membran in eine Lösung eines Metallsalzes, gefolgt von einem Oxidationsschritt beschrieben wird, um die Metallsalze in Metalloxide im fertigen Produkt umzuwandeln. Die Metallsalze weisen Mn-Salze (bei Ludvigson) und Ru-Salze (bei Michas und Morimoto) auf.

**[0010]** Die US-A-6335112 (Asukabe) offenbart angeblich eine Polymerelektrolytmembran mit einem kohlenwasserstoffbasierten Festpolymerelektrolyten, der einen Katalysator enthält, der ein oder mehrere Katalysatoren mit MnO<sub>2</sub> sein kann.

**[0011]** Die US-Patentanmeldung Nr. US 2003/0008196 A1 (Wessel) offenbart angeblich die Verwendung mindestens eines Additivs in oder auf Elektroden einer Brennstoffzelle, wobei das Additiv angeblich zur Verhinderung der Bildung und/oder zur Zerstörung von Peroxiden auf oder in den Elektroden dient.

**Zusammenfassung der Erfindung**

**[0012]** Kurz gesagt stellt die Erfindung einen Brennstoffzellen-Kathodenkatalysator bereit, der nanostrukturierte Elemente mit mikrostrukturierten Träger-Whiskern aufweist, die nanoskopische Katalysatorteilchen tragen; wobei der Katalysator aufweist: Platin und Mangan sowie mindestens ein anderes Metall, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Metallen der Gruppe VIb, Metallen der Gruppe VIIb und Metallen der Gruppe VIIIb außer Platin und Mangan besteht; wobei das Volumenverhältnis von Platin zur Summe aller anderen Me-

talle im Katalysator zwischen etwa 1 und etwa 4, typischer zwischen 1 und 4, typischer zwischen etwa 2,5 und etwa 3,5, typischer zwischen 2,5 und 3,5 liegt und am typischsten etwa 3 beträgt und wobei der Mn-Gehalt gleich oder größer als etwa 5 Mikrogramm/cm<sup>2</sup> flächenbezogene Dichte bzw. Masse ist. Normalerweise liegt das Volumenverhältnis von Mangan zu dem mindestens einen anderen Metall zwischen 10:90 und 90:10. In einigen Ausführungsformen liegt das Volumenverhältnis von Mangan zu dem mindestens einen anderen Metall zwischen 40:60 und 60:40. In einer Ausführungsform beträgt das Volumenverhältnis von Platin zu Mangan zu dem mindestens einen anderen Metall etwa 6:1:1. Normalerweise ist das mindestens eine andere Metall Ni oder Co.

**[0013]** Außerdem stellt die Erfindung eine Brennstoffzellen-Membranelektrodenanordnung (MEA) bereit, die den erfindungsgemäßen Brennstoffzellen-Kathodenkatalysator aufweist. In einer Ausführungsform kann die MEA eine Polymerelektrolytmembran aufweisen, die einen Polymerelektrolyten aufweist, der gebundene anionische funktionelle Gruppen und Mangankationen aufweist, die normalerweise in einer Menge zwischen 0,001 und 0,5 Ladungsäquivalenten auf der Grundlage der molaren Menge anionischer funktioneller Gruppen vorhanden sind, die im Polymer vorhanden sind. In einigen Ausführungsformen kann die Polymerelektrolytmembran einen Polymerelektrolyten mit Seitengruppen gemäß der folgenden Formel aufweisen:



**[0014]** Ferner stellt die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung des Kathodenkatalysators der Erfindung bereit, das aufweist: abwechselnde Vakuumabscheidung von Platin und einer Legierung oder eines innigen Gemischs von Mangan und einem weiteren Metall, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Metallen der Gruppe VIb, Metallen der Gruppe VIIb und Metallen der Gruppe VIIIb außer Platin und Mangan besteht. Weiterhin stellt die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung des Kathodenkatalysators der Erfindung bereit, das aufweist: abwechselnde Vakuumabscheidung von Platin, Mangan und einem weiteren Metall, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Metallen der Gruppe VIb, Metallen der Gruppe VIIb und Metallen der Gruppe VIIIb außer Platin und Mangan besteht.

**[0015]** In dieser Anmeldung bezeichnet "Membranelektrodenanordnung" eine Struktur mit einer Membran, die einen Elektrolyten aufweist, normalerweise einen Polymerelektrolyten, und mindestens einer aber typischer zwei oder mehr Elektroden, die an die Membran angrenzen; bezeichnet "nanostrukturiertes Element" eine nadelförmige, diskrete, mikroskopische Struktur mit einem katalytischen Material auf mindestens einem Abschnitt ihrer Oberfläche; bezeichnet "nanoskopisches Katalysatorteilchen" ein Teilchen aus Katalysatormaterial mit mindestens einem Maß, das gleich oder kleiner als etwa 15 nm ist, oder mit einer Kristallitgröße von höchstens etwa 15 nm in der Messung anhand von Beugungspeak-Halbwertsbreiten standardmäßiger 2-Theta Röntgenbeugungsscans; bezeichnet "nadelförmig" ein Verhältnis von Länge zu mittlerer Querschnittsbreite von größer oder gleich 3; bezeichnet "diskret" einzelne bzw. unterschiedliche Elemente mit einer gesonderten Identität, schließt aber nicht aus, daß Elemente in Kontakt miteinander stehen; bezeichnet "mikroskopisch" mindestens ein Maß, das gleich oder kleiner als etwa ein Mikrometer ist; bezeichnet "planare Äquivalenzdicke" im Hinblick auf eine Schicht, die auf einer Oberfläche verteilt ist, die ungleichmäßig verteilt sein kann und wobei die Oberfläche eine ungleichmäßige Oberfläche sein kann (z. B. eine über eine Landschaft verteilte Schneesicht oder eine Schicht aus Atomen, die in einem Vakuumabscheidungsvorgang verteilt sind), eine Dicke in der Berechnung unter der Annahme, daß die Gesamtmasse der Schicht gleichmäßig über eine Ebene verteilt ist, die die gleiche projizierte Fläche wie die Oberfläche bedeckt (wobei zu beachten ist, daß die durch die Oberfläche bedeckte projizierte Fläche kleiner oder gleich der Gesamtflächengröße der Oberfläche ist, sobald ungleichmäßige Merkmale und Faltungen vernachlässigt werden); bezeichnet "planare Doppelschichtäquivalenzdicke" die gesamte planare Äquivalenzdicke einer ersten Schicht (wie hierin beschrieben) und der als nächstes auftretenden zweiten Schicht (wie hierin beschrieben); und stellt das Symbol "Å" Angström ungeachtet eines typographischen oder Computerfehlers dar.

**[0016]** Ein Vorteil der Erfindung ist, Kathodenkatalysatoren zur Verwendung in Brennstoffzellen bereitzustellen.

#### Kurze Beschreibung der Zeichnung

**[0017]** **Fig. 1** zeigt eine typische Polarisationskurve, die eine Auftragung der Zellenspannung als Funktion der Stromdichte für eine Brennstoffzellen-Membranelektrodenanordnung im Betrieb ist, die hierin verwendet wird,

um die drei Hauptfaktoren zu veranschaulichen, die zum Zellenspannungsverlust beitragen.

**[0018]** [Fig. 2](#) zeigt eine typische Polarisationskurve, die als Tafel-Auftragung der Zellenspannung als Funktion der Stromdichte für eine Brennstoffzellen-Membranelektrodenanordnung im Betrieb aufgetragen ist, zusammen mit einer IR-korrigierten Tafel-Auftragung und einer Auftragung des Hochfrequenzwiderstands, die hierin verwendet wird, um die Messung der drei Hauptfaktoren zu veranschaulichen, die zum Zellenspannungsverlust beitragen.

**[0019]** [Fig. 3](#) zeigt eine Auftragung der spezifischen Aktivität erfindungsgemäßer ternärer PtNiMn-(Verlauf A) und PtCoMn-(Verlauf B)NSTF-Katalysatoren als Funktion des Pt/Übergangsmetall-Doppelschichtdickenverhältnisses (Volumenverhältnisses), die gemäß der Beschreibung in Beispiel 1 erhalten wird.

**[0020]** [Fig. 4](#) ist ein Diagramm der mittleren Rate der Fluoridionenfreisetzung aus dem Kathodenablauf einer MEA im Betrieb als Funktion des Mn-Gehalts im Kathodenkatalysator der MEA gemäß der Beschreibung in Beispielen 3 und 4.

#### Nähere Beschreibung

**[0021]** Die Erfindung stellt einen Brennstoffzellen-Kathodenkatalysator bereit, der nanostrukturierte Elemente mit mikrostrukturierten Träger-Whiskern aufweist, die nanoskopische Katalysatorteilchen tragen; wobei der Katalysator aufweist: Platin und Mangan sowie mindestens ein anderes Metall, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Metallen der Gruppe VIb, Metallen der Gruppe VIIb und Metallen der Gruppe VIIIb außer Platin und Mangan besteht; wobei das Volumenverhältnis von Platin zur Summe aller anderen Metalle im Katalysator zwischen etwa 1 und etwa 4, typischer zwischen 1 und 4, typischer zwischen etwa 2,5 und etwa 3,5, typischer zwischen 2,5 und 3,5 liegt und am typischsten etwa 3 beträgt und wobei der Mn-Gehalt gleich oder größer als etwa 5 Mikrogramm/cm<sup>2</sup> flächenbezogene Masse ist. Normalerweise liegt das Volumenverhältnis von Mangan zu dem mindestens einen anderen Metall zwischen 10:90 und 90:10 und in einigen Ausführungsformen zwischen 40:60 und 60:40. In einer Ausführungsform beträgt das Volumenverhältnis von Platin zu Mangan zu dem mindestens einen anderen Metall etwa 6:1:1. Normalerweise ist das mindestens eine andere Metall Ni oder Co.

**[0022]** Außerdem stellt die Erfindung eine Brennstoffzellen-Membranelektrodenanordnung (MEA) bereit, die den erfindungsgemäßen Brennstoffzellen-Kathodenkatalysator aufweist. Die erfindungsgemäße MEA kann in Brennstoffzellen verwendet werden. Eine MEA ist das zentrale Element einer Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle, z. B. einer Wasserstoffbrennstoffzelle. Brennstoffzellen sind elektrochemische Zellen, die nutzbare Elektrizität durch die katalysierte Kombination eines solchen Brennstoffs wie Wasserstoff und eines solchen Oxidationsmittels wie Sauerstoff erzeugen. Typische MEAs weisen eine Polymerelektrolytmembran (PEM) (auch als innenleitende Membran (ICM) bekannt) auf, die als Festelektrolyt funktioniert. Eine Fläche der PEM steht mit einer Anodenelektroden-schicht in Kontakt, und die entgegengesetzte Fläche steht mit einer Kathodenelektroden-schicht in Kontakt. Im typischen Gebrauch werden Protonen an der Anode über Wasserstoff-oxidation gebildet und über die PEM zur Kathode transportiert, um mit Sauerstoff zu reagieren, wodurch elektrischer Strom in einem externen Kreis fließt, der die Elektroden verbindet. Jede Elektroden-schicht verfügt über elektrochemische Katalysatoren, die normalerweise Platinmetall aufweisen. Die PEM bildet eine dauerbeständige, nichtporöse, elektrisch nichtleitende mechanische Sperre zwischen den Reaktionsgasen, läßt aber auch H<sup>+</sup>-Ionen leicht durch. Gasdiffusionsschichten (GDLs) erleichtern den Gastransport zu und von den Anoden- und Kathodenelektrodenmaterialien und leiten elektrischen Strom. Die GDL ist sowohl porös als auch elektrisch leitend und setzt sich normalerweise aus Kohlefasern zusammen. Bezeichnen läßt sich die GDL auch als Fluidtransportschicht (FTL) oder als Diffusor/Stromsammelr (DCC). In einigen Ausführungsformen sind die Anoden- und Kathodenelektroden-schicht auf GDLs aufgebracht, und in die resultierenden katalysatorbeschichteten GDLs ist eine PEM eingefügt, um eine fünfschichtige MEA zu bilden. Bei den fünf Schichten einer fünfschichtigen MEA handelt es sich in der Reihenfolge um folgende: Anoden-GDL, Anodenelektroden-schicht, PEM, Kathodenelektroden-schicht und Kathoden-GDL. In anderen Ausführungsformen sind die Anoden- und Kathodenelektroden-schicht auf jede Seite der PEM aufgebracht, und die resultierende katalysatorbeschichtete Membran (CCM) ist zwischen zwei GDLs eingefügt, um eine fünfschichtige MEA zu bilden.

**[0023]** Die erfindungsgemäße PEM kann jeden geeigneten Polymerelektrolyten aufweisen. Die in der Erfindung nützlichen Polymerelektrolyten tragen normalerweise an ein gemeinsames Gerüst gebundene anionische funktionelle Gruppen, die normalerweise Sulfonsäuregruppen sind, zu denen aber auch Carbonsäuregruppen, Imidgruppen, Amidgruppen oder andere saure funktionelle Gruppen gehören können. Normalerweise sind die in der Erfindung nützlichen Polymerelektrolyten hochfluoriert und am typischsten perfluoriert. Nor-

normalerweise sind die in der Erfindung nützlichen Polymerelektrolyten Copolymere von Tetrafluorethylen und einem oder mehreren fluorierten, säurefunktionellen Comonomeren. Zu typischen Polymerelektrolyten zählen Nafion® (DuPont Chemicals, Wilmington DE) und Flemion™ (Asahi Glass Co., Ltd., Tokio, Japan). Der Polymerelektrolyt kann ein Copolymer von Tetrafluorethylen (TFE) und  $\text{FSO}_2\text{-CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O-CF=CF}_2$  sein, das in den US-Patentanmeldungen 10/322254, 10/322226 und 10/325278 beschrieben ist, die hierin durch Verweis aufgenommen sind. Normalerweise hat das Polymer eine Äquivalentmasse (EW) von höchstens 1200, typischer höchstens 1100, typischer höchstens 1000 und kann eine Äquivalentmasse von höchstens 900 oder höchstens 800 haben.

**[0024]** Das Polymer kann durch jedes geeignete Verfahren zu einer Membran ausgebildet sein. Normalerweise wird das Polymer aus einer Suspension gegossen. Jedes geeignete Gießverfahren kann verwendet werden, u. a. Rakelbeschichten, Spritzbeschichten, Schlitzbeschichten, Bürstenbeschichten u. ä. Alternativ kann die Membran aus reinem Polymer in einem solchen Schmelzvorgang wie Extrusion gebildet werden. Nach der Bildung kann die Membran getempert werden, normalerweise bei einer Temperatur von mindestens 120°C, typischer mindestens 130°C, am typischsten mindestens 150°C. Normalerweise hat die PEM eine Dicke unter 50 Mikrometern, typischer unter 40 Mikrometern, typischer unter 30 Mikrometern und in einigen Ausführungsformen von etwa 25 Mikrometern.

**[0025]** In einer Ausführungsform der Erfindung werden ein oder mehrere Manganoxide, z. B.  $\text{MnO}_2$  oder  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , dem Polymerelektrolyten vor der Membranbildung zugegeben. Normalerweise wird das Oxid mit dem Polymerelektrolyten gut vermischt, um im wesentlichen eine gleichmäßige Verteilung zu erreichen. Das Mischen wird durch jedes geeignete Verfahren erreicht, u. a. Mahlen, Kneten u. ä., und kann mit oder ohne Einschluß eines Lösungsmittels erfolgen. Normalerweise liegt die zugegebene Oxidmenge zwischen 0,01 und 5 Gewichtsprozent bezogen auf das Gesamtgewicht des fertigen Polymerelektrolyten oder der PEM, typischer zwischen 0,1 und 2 Gew.-% und typischer zwischen 0,2 und 0,3 Gew.-%. Zu Faktoren, die den Einschluß von übermäßigem Manganoxid abmindern, zählen Verringerung der Protonenleitfähigkeit, was bei über 0,25 Gew.-% Oxid zu einem erheblichen Faktor werden kann.

**[0026]** In einer Ausführungsform der Erfindung wird ein Salz von Mangan dem Polymerelektrolyten in Säureform vor Membranbildung zugegeben. Normalerweise wird das Salz mit dem Polymerelektrolyten gut vermischt oder darin gelöst, um im wesentlichen eine gleichmäßige Verteilung zu erreichen. Das Salz kann jedes geeignete Anion aufweisen, u. a. Chlorid, Bromid, Nitrat, Carbonat u. ä. Sobald Kationenaustausch zwischen dem Übergangsmetallsalz und dem Polymer in Säureform auftritt, kann erwünscht sein, die Säure, die durch Kombination des freigesetzten Protons und des ursprünglichen Salzanions gebildet wird, zu entfernen. Somit kann bevorzugt sein, Anionen zu verwenden, die flüchtige oder lösliche Säuren erzeugen, z. B. Chlorid oder Nitrat. Mangankationen können jeden geeigneten Oxidationszustand haben, u. a.  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  und  $\text{Mn}^{4+}$ , aber am typischsten  $\text{Mn}^{2+}$ . Ohne sich auf eine Theorie festlegen zu wollen, geht man davon aus, daß die Mangankationen im Polymerelektrolyten beständig sind, da sie mit  $\text{H}^+$ -Ionen aus den Anionengruppen des Polymerelektrolyten ausgetauscht und mit diesen Anionengruppen assoziiert werden. Ferner nimmt man an, daß polyvalente Mangankationen Vernetzungen zwischen Anionengruppen des Polymerelektrolyten bilden, was weiter zur Stabilität des Polymers beiträgt. Normalerweise liegt die zugegebene Salzmenge zwischen 0,001 und 0,5 Ladungsäquivalenten bezogen auf die molare Menge saurer funktioneller Gruppen, die im Polymerelektrolyten vorhanden sind, typischer zwischen 0,005 und 0,2, typischer zwischen 0,01 und 0,1 und typischer zwischen 0,02 und 0,05.

**[0027]** Zur Herstellung einer MEA oder CCM kann die Kathoden- und Anodenkatalysatorschicht auf jedem geeigneten Weg auf die PEM aufgebracht sein. Die Erfindung stellt eine CCM oder MEA bereit, die bestimmte Kathodenkatalysatoren mit nanostrukturierten Elementen mit mikrostrukturierten Träger-Whiskern aufweist, die nanoskopische Katalysatorteilchen tragen. Die US-A-4812352, 5039561, 5176786 und 5336558, deren Offenbarungen hierin durch Verweis aufgenommen sind, betreffen Mikrostrukturen, die in der Praxis der Erfindung verwendet werden können. Die US-A-5338430, 5879827, 6040077 und 6319293 sowie die US-Patentanmeldung Nr. 2002/0004453 A1, deren Offenbarungen hierin durch Verweis aufgenommen sind, beschreiben nanostrukturierte Elemente mit mikrostrukturierten Träger-Whiskern, die nanoskopische Katalysatorteilchen tragen. Die US-A-5879827 und US-Patentanmeldung Nr. 2002/0004453 A1, deren Offenbarungen hierin durch Verweis aufgenommen sind, beschreiben nanoskopische Katalysatorteilchen mit abwechselnden Schichten.

**[0028]** Die erfindungsgemäßen nanoskopischen Katalysatorteilchen können durch abwechselndes Aufbringen erster und zweiter Schichten hergestellt werden, wobei die erste Schicht im wesentlichen Platin aufweist oder daraus besteht und die zweite Schicht eine Legierung oder ein inniges Gemisch von Mangan und einem

zweiten Übergangsmetall ist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Metallen der Gruppe VIb, Metallen der Gruppe VIIb und Metallen der Gruppe VIIIb außer Platin und Mangan besteht. Alternativ können drei Schichten aufgebracht werden, wobei die erste Schicht im wesentlichen Platin aufweist oder daraus besteht, die zweite Schicht im wesentlichen Mangan aufweist oder daraus besteht und die dritte Schicht im wesentlichen ein zweites Übergangsmetall aufweist oder daraus besteht, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Metallen der Gruppe VIb, Metallen der Gruppe VIIb und Metallen der Gruppe VIIIb außer Platin und Mangan besteht. Normalerweise ist das zweite Übergangsmetall aus der Gruppe ausgewählt, die aus Nickel und Cobalt besteht. Erwogen ist, daß das abwechselnde Aufbringen einer ersten und einer zweiten Schicht nicht das Aufbringen von Schichten zusätzlich zur ersten und zweiten Schicht ausschließt. Normalerweise liegt das Volumenverhältnis von Mangan zum anderen Übergangsmetall zwischen 10:90 und 90:10. In einigen Ausführungsformen liegt das Volumenverhältnis von Mangan zum anderen Übergangsmetall zwischen 40:60 und 60:40.

**[0029]** Normalerweise liegt die mittlere planare Doppelschichtäquivalenzdicke der ersten und zweiten Schicht unter 100 Å. Die mittlere planare Doppelschichtäquivalenzdicke liegt normalerweise über 3 Å und typischer über 8 Å.

**[0030]** Alternativ kann der ternäre Katalysator von einem einzelnen Target abgeschieden werden, was in der gleichzeitig anhängigen Patentanmeldung Anwaltsaktenzeichen Nr. 61359US002 offenbart ist, die gleichzeitig eingereicht wurde.

**[0031]** Das Volumenverhältnis von Platin zur Summe aller anderen Metalle im Katalysator liegt zwischen etwa 1 und etwa 4, typischer zwischen 1 und 4, typischer zwischen etwa 2,5 und etwa 3,5, typischer zwischen 2,5 und 3,5 und beträgt am typischsten etwa 3. Der Mn-Gehalt ist gleich oder größer als etwa 5 Mikrogramm/cm<sup>2</sup> flächenbezogene Masse. In einer Ausführungsform beträgt das Volumenverhältnis von Platin zu Mangan zu dem mindestens einen anderen Metall etwa 6:1:1.

**[0032]** Ohne sich theoretisch festlegen zu wollen, geht man im Rahmen der Anmeldung davon aus, daß diese Parameter für erhöhte Leistung und Dauerbeständigkeit einer Membranelektrodenanordnung (MEA) mit diesem Kathodenkatalysator während des Gebrauchs in einer Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle sorgen. Insbesondere sorgen diese Parameter für Optimierung der Zusammensetzung und Struktur des Kathodenkatalysators, wobei die spezifische Aktivität des Katalysators maximiert und die Membranzersatzmenge aufgrund von an diesen Katalysatoren erzeugten Peroxiden minimiert sein kann. Von den Anmeldern wird geltend gemacht, daß diese Parameter ein optimales Fenster für die Katalysatorzusammensetzung und -struktur darstellen, das beide Optimierungen gleichzeitig erreichen kann.

**[0033]** Ohne sich auf eine Theorie festlegen zu wollen, kann die Erfindung angesichts der folgenden Überlegungen betrachtet werden. Die Leistung einer PEM-Brennstoffzelle unter einem vorgegebenen Satz von Betriebsbedingungen wird durch ihre Polarisationskurve dargestellt, die eine Auftragung der Zellenspannung als Funktion der Stromdichte ist, gewöhnlich als A/cm<sup>2</sup> aktive Fläche der MEA ausgedrückt. Die Polarisationskurve läßt sich so betrachten, daß sie drei Grundfaktoren hat, die zum Zellenspannungsverlust beitragen, von denen jeder sich als dominanter Verlustmechanismus in einem unterschiedlichen Stromdichtebereich gemäß [Fig. 1](#) manifestiert. Im unteren Stromdichtebereich, d. h. normalerweise unter etwa 0,2 A/cm<sup>2</sup>, ist der Verlust primär kinetisch infolge von Katalysatoraktivität und Konzentrationsüberspannungsverlusten. Im Mittelbereich der Stromdichte, d. h. normalerweise zwischen etwa 0,2 und 1,0 A/cm<sup>2</sup>, ist der Zellenspannungsverlust durch elektrische Impedanzen der MEA-Komponenten und Grenzflächen dominiert. Im höchsten Stromdichtebereich ist der Zellenspannungsverlust vorwiegend Folge der zunehmenden Schwierigkeit für Reaktionspartner, die Katalysatorstellen zu erreichen, was als Stofftransportbeschränkungen bezeichnet wird. Sowohl die Gasdiffusionsschicht als auch die Katalysatorschicht können zu Stofftransport-Überspannungsverlusten beitragen.

**[0034]** Der kinetische Verlustbeitrag folgt einer exponentiell absteigenden Funktion, wogegen der Widerstandsverlust eine streng lineare Funktion der Stromdichte ist. Der Stofftransportverlustbeitrag ist eine kompliziertere Funktion und läßt sich vom kinetischen und IR-Verlust am leichtesten in einer logarithmischen Darstellung der Polarisationskurve gemäß [Fig. 2](#) trennen. Die Steigung des kinetischen Beitrags wird gewöhnlich mit etwa 70 mV/Dekade Stromdichtenzunahme zugrunde gelegt. Wird eine Hochfrequenz-Impedanzmessung zeitgleich mit der Zellenspannung als Funktion der Stromdichte durchgeführt, so kann die Zellenspannung für den IR-Verlust korrigiert werden, indem das Produkt aus Stromdichte und Zellenwiderstand zur gemessenen Zellenspannung addiert wird, was in [Fig. 2](#) als IR-korrigiertes Zellenpotential gezeigt ist. Die verbleibende Lücke zwischen der kinetischen Verlustlinie für 70 mV/Dekade und der IR-korrigierten Kurve stellt den Zellenspannungsverlust infolge von Stofftransportverlust (MTL) dar, der mit 45 mV ausgewiesen ist.

**[0035]** Daher wird angenommen, daß die Betrag von Überspannungsverlusten infolge von Widerstands-, MTL- und kinetischen Verlusten unabhängig ist. Die kinetische Aktivität hängt direkt vom Katalysatorvermögen ab, effizient Wasserstoff an der Anode zu oxidieren und Sauerstoff an der Kathode zu reduzieren. Die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) ist weitaus weniger leicht (um etwa  $10^{-6}$ ) als die Wasserstoffoxidiationsreaktivität, weshalb die ORR-Überspannung des Kathodenkatalysators den 70 mV/Dekade-Verlust dominiert. Die ORR-Aktivität des Kathodenkatalysators, definiert als Strom, der bei einer spezifischen Spannung bei abwesendem IR- und MTL-Verlust erzeugt wird, ist ein Produkt zweier Faktoren: der flächenspezifischen Aktivität (SA) des Katalysators  $\times$  der elektrochemischen Oberflächengröße (ECSA) des Katalysators. Die flächenspezifische Aktivität mißt man in Einheiten von Ampere/(cm<sup>2</sup> ECSA), und die ECSA ist die Oberflächengröße des Katalysators, die zur ORR in der PEM-Brennstoffzelle tatsächlich aktiv ist. Somit zielt die Erfindung darauf ab, die spezifische Aktivität des Kathodenkatalysators und/oder seine ECSA zu erhöhen, um die Leistung der PEM-Brennstoffzelle zu optimieren.

**[0036]** Eine Art von MEA-Versagen ist der Abbau des Polymers, das die PEM aufweist, infolge der Wirkung von Peroxidradikalen. Ein Verfahren zur Messung der Rate oder des Grads der Beeinträchtigung der Protonenaustauschmembran ist die Freisetzungsrates von Fluoridionen in Nanogramm Fluoridionen/min.

**[0037]** Peroxidradikale können aus H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erzeugt werden, das an der Kathode aufgrund von unvollständiger Sauerstoffreduktion während des ORR-Prozesses produziert wird. Die Gesamtreaktion  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  ist ein Vierelektronenprozeß, aber es gibt konkurrierende 2e<sup>-</sup>-Mechanismen, die zu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aufgrund von unvollständiger Sauerstoffreduktion führen. Je höher die spezifische Aktivität des Katalysators für die ORR ist, um so größer ist der durch die 4e<sup>-</sup>-Mechanismen verglichen mit den 2e<sup>-</sup>-Mechanismen erzeugte Strom, was bedeutet, daß mehr H<sub>2</sub>O relativ zu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produziert wird. Je größer also die spezifische Aktivität ist, um so geringer ist die erzeugte Peroxidradikalenmenge.

**[0038]** Ein Ziel der Erfindung ist, die Dauerbeständigkeit der Membran durch Verringern der erzeugten Peroxidradikalen an ihrer Quelle ohne Verlust von Katalysatorleistung und mit tatsächlich gleichzeitiger Leistungs-optimierung zu erhöhen. Die Erfindung zielt darauf ab, diese Aufgaben durch Auswahl der Katalysatorzusammensetzung und -struktur zu lösen. Die Erfindung:

- a) verwendet nanostrukturierte Dünnschichtkatalysatoren anstelle von Katalysatoren mit dispergierten feinen Teilchen, um eine 5 mal höhere spezifische Aktivität zu ergeben, wodurch das durch den Kathodenkatalysator erzeugte Verhältnis von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O reduziert wird;
- b) beseitigt Kohlenstoffteilchen als Katalysatorträger durch Verwendung der NSTF-Katalysatoren und eliminiert dadurch eine Quelle der Erzeugung von Peroxidradikalen durch den Kathodenkatalysator;
- c) verwendet ternäre PtCoMn- und PtNiMn-NSTF-Katalysatoren mit volumetrischen Verhältnissen von Pt zum Übergangsmetall über etwa 2, um die spezifische Aktivität zur ORR zu maximieren, wodurch das Verhältnis von erzeugtem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O fundamental reduziert wird;
- d) verwendet ternäre NSTF-PtCoMn- oder PtNiMn-Katalysatoren mit volumetrischen Verhältnissen von Pt zum Übergangsmetall unter etwa 4 und einem Mn-Gehalt, der gleich oder größer als etwa 5 Mikrogramm/cm<sup>2</sup> flächenbezogene Masse ist, um die Menge von Fluoridionen zu minimieren, die im Brennstoffzellenbetrieb freigesetzt werden.

**[0039]** Dadurch trägt der Gebrauch eines optimierten NSTF-Katalysators auf der Kathode zu einer Erhöhung sowohl der Leistung als auch der Dauerbeständigkeit bei.

**[0040]** Der erfindungsgemäße geschichtete Brennstoffzellen-Kathodenkatalysator kann durch jedes geeignete Verfahren hergestellt sein. Hergestellt wird der erfindungsgemäße Schichtkatalysator normalerweise durch abwechselnde Schritte der Vakuumabscheidung einer Schicht, die im wesentlichen Platin aufweist oder daraus besteht, und einer zweiten Schicht oder einer zweiten und einer dritten Schicht auf einem Film mit Mikrostrukturen. Normalerweise werden die Vakuumabscheidungsschritte in Abwesenheit von Sauerstoff oder im wesentlichen in Abwesenheit von Sauerstoff durchgeführt. Normalerweise kommt Abscheidung durch Aufspatzen zum Einsatz.

**[0041]** Alle geeigneten Mikrostrukturen können verwendet werden, u. a. organische oder anorganische Mikrostrukturen. Beschrieben sind typische Mikrostrukturen in den US-A-4812352, 5039561, 5176786, 5336558, 5338430, 5879827, 6040077 und 6319293 sowie in der US-Patentanmeldung Nr. 2002/0004453 A1, deren Offenbarungen hierin durch Verweis aufgenommen sind. Hergestellt werden typische Mikrostrukturen durch thermische Sublimation und Vakuumtempern des organischen Pigments C. I. Pigment Red 149, d. h. N,N'-Di(3,5-xylyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximid). Verfahren zur Herstellung organischer nanostrukturierter Schichten sind offenbart in Materials Science and Engineering, A158 (1992), Seiten 1-6; J. Vac. Sci. Technol.



A, 5 (4), Juli/August, 1987, Seiten 1914–16; J. Vac. Sci. Technol. A, 6, (3), Mai/August, 1988, Seiten 1907–11; Thin Solid Films, 186, 1990, Seiten 327–47; J. Mat. Sci., 25, 1990, Seiten 5257–68; Rapidly Quenched Metals, Proc. of the Fifth Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Würzburg, Deutschland (3.–7. September 1984), S. Steeb et al., Hsg., Elsevier Science Publishers B. V., New York, (1985), Seiten 1117–24; Photo. Sci. and Eng., 24, (4), Juli/August, 1980, Seiten 211–16; und in den US-A-4568598, 4340276, deren Offenbarungen hierin durch Verweis eingefügt sind. Eigenschaften von Katalysatorschichten, die Kohlenstoff-Nanoröhrenanordnungen verwenden, sind im Beitrag "High Dispersion and Electrocatalytic Properties of Platinum on Well-Aligned Carbon Nanotube Arrays," Carbon 42 (2004) 19 1–197 offenbart. Eigenschaften von Katalysatorschichten, die grasartiges oder borstenartiges Silicium verwenden, sind in der US-Patentanmeldung 2004/0048466 A1 offenbart.

**[0042]** Alternativ kann der ternäre Katalysator von einem einzigen Target abgeschieden werden, was in der gleichzeitig anhängigen Patentanmeldung Anwaltsaktenzeichen Nr. 61359US002 offenbart ist, die zeitgleich eingereicht wurde.

**[0043]** Die Vakuumabscheidung kann in jeder geeigneten Vorrichtung durchgeführt werden, z. B. gemäß der Beschreibung in den US-A-5338430, 5879827, 5879828, 6040077 und 6319293 sowie der US-Patentanmeldung Nr. 2002/0004453 A1, deren Offenbarungen hierin durch Verweis aufgenommen sind. Eine derartige Vorrichtung ist in **Fig. 4A** der US-A-5338430 schematisch dargestellt und im beigefügten Text diskutiert, wobei das Substrat auf einer Trommel angeordnet ist, die dann unter mehreren Gleichstrom-Magnetronsputterquellen nacheinander rotiert wird. Die resultierende Struktur kann geschichtet oder im wesentlichen geschichtet sein oder kann komplexere miteinander vermischte Strukturen aufweisen, was von der Dicke des abgeschiedenen Materials und der Oberflächengröße des Substrats abhängt, auf dem das Material abgeschieden wird.

**[0044]** Die Katalysatoren der Erfindung können zur Herstellung von Membranelektrodenanordnungen (MEAs) verwendet werden, die in Brennstoffzellen eingebaut sind, z. B. gemäß der Beschreibung in den US-A-5879827 und 5879828, deren Lehren hierin durch Verweis aufgenommen sind.

**[0045]** Bei der Herstellung einer MEA können GDLs auf jeder Seite einer CCM aufgebracht werden. Die GDLs können auf jedem geeigneten Weg aufgebracht sein. Jede geeignete GDL kann in der Praxis der Erfindung zum Einsatz kommen. Normalerweise weist die GDL Hahnenmaterial mit Kohlenstoffasern auf. Normalerweise ist die GDL ein Kohlenstoffaseraufbau, der aus Web- und Vlies-Kohlenstoffaseraufbauten ausgewählt ist. Zu Kohlenstoffaseraufbauten, die in der Praxis der Erfindung von Nutzen sein können, können Toray™ Carbon Paper, SpectraCarb™ Carbon Paper, AFN™ Kohlenstoffvlies, Zoltek™ Carbon Cloth™ u. ä. gehören. Die GDL kann mit verschiedenen Materialien beschichtet oder imprägniert sein, u. a. Beschichtungen aus Kohlenstoffteilchen, Hydrophilierbehandlungen und Hydrophobierbehandlungen, z. B. Beschichten mit Polytetrafluorethylen (PTFE).

**[0046]** Im Gebrauch ist die erfindungsgemäße MEA normalerweise zwischen zwei steifen Platten eingefügt, die als Verteilerplatten bekannt sind, auch als bipolare Platten (BPPs) oder monopolare Platten bekannt sind. Wie die GDL muß die Verteilerplatte elektrisch leitend sein. Normalerweise ist die Verteilerplatte aus einem Kohlenstoffverbund-, Metall- oder plattierten Metallmaterial hergestellt. Die Verteilerplatte verteilt Reaktionspartner- oder Produktfluide zu und von den MEA-Elektrodenoberflächen, normalerweise durch einen oder mehrere fluidleitende Kanäle, die in die zu der (den) MEA(s) weisenden Oberfläche(n) eingraviert, gefräst, geformt oder gestanzt sind. Mitunter bezeichnet man diese Kanäle als Strömungsfeld. Die Verteilerplatte kann Fluide zu und von zwei aufeinanderfolgenden MEAs in einem Stapel (Stack) verteilen, wobei eine Fläche Brennstoff zur Anode der ersten MEA leitet, während die andere Fläche Oxidationsmittel zur Kathode der nächsten MEA leitet (und Produktwasser entfernt), woher der Begriff "bipolare Platte" stammt. Alternativ kann die Verteilerplatte Kanäle nur auf einer Seite haben, um Fluide zu oder von einer MEA nur auf dieser Seite zu verteilen, was als "monopolare Platte" bezeichnet werden kann. In seinem Gebrauch in der Technik umfaßt der Begriff bipolare Platte normalerweise auch monopolare Platten. Ein typischer Brennstoffzellenstapel weist eine Anzahl von MEAs auf, die mit bipolaren Platten abwechselnd gestapelt sind.

**[0047]** Die Erfindung ist bei der Herstellung und im Betrieb von Brennstoffzellen von Nutzen.

**[0048]** Aufgaben und Vorteile der Erfindung werden durch die nachfolgenden Beispiele verdeutlicht, wobei aber die in diesen Beispielen aufgeführten speziellen Materialien und deren Mengen sowie andere Bedingungen und Einzelheiten nicht als Einschränkung der Erfindung aufzufassen sind.



## Beispiele

**[0049]** Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Reaktionspartner von Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI bezogen oder sind dort verfügbar oder können durch bekannte Verfahren synthetisiert werden.

**[0050]** In den folgenden Beispielen wurden auf nanostrukturierten Dünnschicht- und Dünnschichtkatalysatoren (NSTF) basierende MEAs gemäß der näheren Beschreibung in der US-Patentanmeldung Nr. 10/674594 hergestellt und zusammengebaut. Die beschichtete Katalysatormembran (CCM) wurde durch Laminationsübertragung eines Rein-Pt-NSTF-Anodenkatalysators ( $0,15 \text{ mg/cm}^2$ ) und einer ternären PtCoMn- oder PtNiMn-NSTF-Katalysatorkathode (mit  $0,1 \text{ mg Pt/cm}^2$ ) auf eine  $1,36 \text{ Mikrometer}$  dicke gegossene PEM mit etwa  $1000 \text{ Äquivalentmasse}$  hergestellt. Der ternäre Kathodenkatalysator hatte Pt/CoMn- und Pt/NiMn-Volumenverhältnisse, die im Bereich von etwa  $0,6$  bis  $3$  variiert wurden, aber u. a. auch unendliche (reines Pt). Das volumetrische Co:Mn- oder Ni:Mn-Verhältnis (Filmdicke) wurde ebenfalls zwischen zwei Werten von  $50:50$  und  $90:10$  durch Verwendung zweier unterschiedlicher Sputtertargets variiert. Die ternären Mehrelement-NSTF-Katalysatoren wurden durch abwechselnde Schichten aus Pt und CoMn (oder NiMn) mit variabler Dicke der Pt- und Übergangsmetall-Doppelschichten gemäß der Beschreibung in der o. g. Patentanmeldung hergestellt. Die Diffusions-Stromsammelr (DCC), die auf jeder Seite der CCM zur Bildung der MEA platziert waren, wurden durch Auftragen einer Gasdiffusions-Mikroschicht auf eine Seite einer Elektrodenrückschicht aus Textron-Kohlenstoffgewebe gefertigt, die mit Teflon behandelt war, um die Hydrophobie zu verbessern. Der gleiche Grund-DCC und die gleiche Grund-PEM wurden für alle ternären Proben verwendet. Für die Probe mit reinem Pt war die DCC/GDL ähnlich behandeltes Kohlenstoffpapier.

**[0051]** Die MEAs wurden in  $50\text{-cm}^2$ -Zellen mit Vierfachserpentin-Strömungsfeldern mit etwa  $30$  Kompression eingebaut und nach einem vorgegebenen Protokoll betrieben, bis sich die Leistung stabilisierte. Tests wurden unter mehreren Sätzen von Betriebsbedingungen fortgeführt, u. a. potentiodynamische Scans (PDS) bei Umgebungsdruck mit konstanten Strömungsbedingungen und galvanodynamische Scans (GDS) bei  $30 \text{ psig}$  ( $3 \text{ Atmosphären absolut} = \text{etwa } 303 \text{ kPa}$ ) mit konstanten stöchiometrischen Strömungsgeschwindigkeiten. Insbesondere wurden die PDS-Polarisationskurven verwendet, um die spezifische Aktivität für jede Katalysatorzusammensetzung gemäß dem Verfahren zu messen, das in Debe et al., "Activities of Low Pt Loading, Carbon-less, Ultra-Thin Nanostructured Film-Based Electrodes for PEM Fuel Cells and Roll-Good Fabricated MEA Performances in Single Cells and Stacks", 2003 Fuel Cell Seminar Abstract Book, Seiten 812–815 ("2003 FC Abstract", hierin durch Verweis aufgenommen) unten auf Seite 812 ff. einschließlich [Fig. 4](#) darin beschrieben ist (dort als "zweites Verfahren" bezeichnet). In diesem Dokument wurde gezeigt, daß die fundamentale flächenspezifische Aktivität der NSTF-Katalysatoren etwa  $5$  mal höher als die von dispergierten Pt/C-Katalysatoren war.

**[0052]** In der folgenden Tabelle 1 sind Zusammensetzungsdaten für alle nachfolgend beschriebenen Beispiele zusammengefaßt. In allen ternären Fällen betrug die Pt-Belegung  $0,1 \text{ mg/cm}^2$ , während sie für die reinen Pt-Kathoden  $0,15 \text{ mg/cm}^2$  betrug.

Tabelle 1

Ni:Mn-Verhältnis	Co:Mn-Verhältnis	Pt/TM-Doppelschichtdicke	Mn im gefertigten Katalysator ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )
50:50		0,6	28
90:10		3	1,1
50:50		3	5,6
50:50		1,2	14
90:10		1,2	2,85
reines Pt	reines Pt	entf.	0
	50:50	1,2	14
	90:10	0,6	5,69
	90:10	1,2	2,85
	90:10	3	1,1
	50:50	1,2	14
	90:10	0,6	5,6
90:10 (hergestellt mit 2 % Mn in PEM)		3	1,1

## Beispiel 1. Verbesserung der Katalysatorleistung ternärer NSTF-Katalysatoren

**[0053]** Spezifische Aktivitäten wurden durch das Verfahren bestimmt, das im Dokument 2003 FC Abstract beschrieben ist, indem zwei Größen für jeden ternären NSTF-Katalysator gemessen wurden. Die erste Größe war die Stromdichte bei einer Zellenspannung von 0,813 Volt, ermittelt anhand der PDS-Polarisationskurve am "Aufwärtsscan"-Abschnitt von niedrigeren zu höheren Spannungen. Die zweite Größe war die ECSA, die im Dokument 2003 FC Abstract beschrieben ist. Das Verhältnis der Stromdichte bei 0,813 V zur ECSA ist die flächenspezifische Aktivität. Aufgetragen wurde diese flächenspezifische Aktivität in [Fig. 3](#) als Funktion des Platin/Übergangsmetall-Volumenverhältnisses ("Pt/TM-Verhältnis") – d. h. des Verhältnisses der Pt-Schichtdicke zur kombinierten Übergangsmetall-Schichtdicke – für ternäre NSTF-Katalysatorproben mit PtNiMn (Verlauf A) und PtCoMn (Verlauf B). Deutlich ist, daß für Pt/TM-Verhältnisse bis mindestens 3 die spezifische Aktivität für beide Arten ternärer Stoffe mit steigendem Pt/TM-Verhältnis monoton zunahm. Besonders günstige spezifische Aktivitäten wurden bei Pt/TM-Verhältnissen erreicht, die größer als etwa 2 waren. Die spezifische Aktivität für reines Pt (Pt/TM = unendlich) ist in [Fig. 3](#) durch eine waagerechte Linie dargestellt. Die spezifische Aktivität für reines Pt ist die gleiche wie die spezifische Aktivität, die bei einem Pt/TM-Verhältnis von etwa 0,6 erhalten wird. Somit muß die spezifische Aktivität bei einem gewissen Pt/TM-Wert über 3 beginnen, sich zu verringern und zu dem für reines Pt gemessenen Wert zurückzukehren.

## Beispiel 2. Reduzierung der Peroxidproduktion von PtNiMn-NSTF-Katalysatoren

**[0054]** In diesen Beispielen wird die Rate der Fluoridionenfreisetzung während des Brennstoffzellenbetriebs als Anzeige für die Menge von Peroxidradikalen gemessen, die im Betrieb produziert werden. Das Betriebsprotokoll zur Messung der Freisetzung von Fluoridionen bestand darin, Anoden- und Kathodenwasserproben jede halbe Stunde zu nehmen, wobei Nettowassergehalt, Zeit und Datum festgehalten wurden. Die Zelle wurde mit 15/15 psig, 100/100 relative Feuchtigkeit und in einem Modus mit konstantem Durchfluß und konstanter Spannung betrieben. Bei einer Temperatureinstellung auf 90°C wurde zuerst der Wasserstoffübergang gemessen, um sicherzustellen, daß die Zelle gesund war. Danach wurde die Zelle mit einer Konstantspannung im Bereich von 0,4 bis 0,8 V betrieben. Nach Einstellen der Zellenspannung folgten nach einer 20-minütigen Anfangskalibrierzeit 2 Betriebsstunden, in denen Wasser jede halbe Stunde (insgesamt 4 Proben) sowohl aus dem Anoden- als auch aus dem Kathodenaustrittsstrom aufgefangen wurde. Die Fluoridionen wurden mit einem Ionenchromatographiesystem Dionex ICS-2000 (Dionex Corporation, Sunnyvale, CA) gemessen.

**[0055]** Bei Zellenspannungen über 0,4 V zeigte sich, daß die erzeugte Wasserstoffperoxidmenge in umgekehrter Beziehung zur Zellenspannung stand. Deutlich wurde, daß die Produktion signifikanter Fluoridmengen bei Spannungen unter 0,7 V einsetzte, was mit der Nennspannung von 0,68 V für das Peroxid-Wasser-Gleichgewichtsreaktionspotential bei 25°C mit einer Aktivität 1 der Reaktantspezies übereinstimmt, und mit abneh-

mender Zellenspannung steigt. Der Fluoridgehalt sowohl im Anoden- als auch im Kathodenwasserabfluß der MEAs wurde bei 0,4 V. der niedrigsten getesteten Spannung, höher als bei jeder größeren Spannung beobachtet.

**[0056]** In [Fig. 4](#) ist die mittlere Freisetzungsrates von Fluoridionen, die bei 0,4 V im Kathodenwasser gemessen wurde, als Funktion des Mn-Gehalts (flächenbezogene Masse in Mikrogramm/cm<sup>2</sup>) des Katalysators im gefertigten Zustand für ternäre PtNiMn-(Verlauf A) und PtCoMn-(Verlauf B) NSTF-Katalysatorproben gezeigt. Aus [Fig. 4](#) ist ersichtlich, daß die Freisetzungsrates von Fluoridionen gegenüber der von reinem Pt erheblich reduziert war, wenn der Mn-Gehalt auf etwa 5 Mikrogramm/cm<sup>2</sup> erhöht war, was (anhand von Tabelle 1) einem Pt/TM-Verhältnis von etwa 3 für einen PtNiMn-Katalysator mit einem Ni:Mn-Verhältnis von 50:50 entspricht. Ein größerer Mn-Gehalt zeigte verringerte Erträge für die weitere Verbesserung der Freisetzungsrates von Fluoridionen.

#### Beispiel 3. Reduzierung der Peroxidproduktion von PtCoMn-NSTF-Katalysatoren

**[0057]** Messungen der Freisetzungsrates von Fluoridionen wurden für eine Folge von PtCoMn-Kathoden enthaltenden MEAs gemäß der Zusammenfassung in Tabelle 1 wiederholt, wobei das gleiche Protokoll wie zuvor beschrieben verwendet wurde. Die Fluoridionenfreisetzung variierte beobachtungsgemäß mit der Zellenspannung auf ähnliche Weise wie für die PtNiMn-Katalysatoren zuvor dargestellt.

**[0058]** Die mittleren Fluoridionenwerte aus diesen Proben bei 0,4 V und 90°C bei 15/15 psig sind in [Fig. 4](#) gezeigt, aus der hervorgeht, daß die ternären PtCoMn-Stoffe effektiver als PtNiMn beim Reduzieren der Freisetzungsrates von Fluoridionen für den gleichen Mn-Gehalt sind. Allgemein waren Fluoridionenraten gleichmäßig niedriger für die Co-haltigen (Verlauf B) als die Ni-haltigen (Verlauf A) ternären Systeme bei allen Werten von Mn. Aus [Fig. 4](#) wird deutlich, daß die Freisetzungsrates von Fluoridionen gegenüber der von reinem Pt erheblich reduziert war, wenn der Mn-Gehalt auf etwa 5 Mikrogramm/cm<sup>2</sup> gesteigert war, einen ähnlichen Wert wie für PtNiMn-Katalysatoren ermittelt. Aus Tabelle 1 geht hervor, daß dies einem Pt/TM-Verhältnis unter 3 für einen PtCoMn-Katalysator mit einem Co:Mn-Verhältnis von 50:50 entspricht. Wiederum zeigte ein größerer Mn-Gehalt verringerte Erträge für die weitere Verbesserung der Freisetzungsrates von Fluoridionen.

#### Beispiel 4. Kombinieren ternärer PtTM-Katalysatoren mit Mn-haltigen PEM

**[0059]** In diesem Beispiel wurde eine MEA mit einer ternären Katalysatorkathode hergestellt, wobei eine Protonenaustauschmembran gleicher Zusammensetzung wie in früheren Beispielen mit der Ausnahme verwendet wurde, daß MnNO<sub>3</sub> dem Ionomer vor dem Gießen der Membran so zugegeben war, daß das Verhältnis von Mn-Kationen zu Sulfonsäuregruppen im Ionomer 0,02 betrug, was in der US-Patentanmeldung Nr. 10/945178 beschrieben ist, deren Offenbarung hierin durch Verweis aufgenommen ist. Die Fluoridionen-Freisetzungsrates wurde von dieser MEA genauso wie in der Beschreibung der Beispiele 2 und 3 oben gemessen. Dieser Mn-Gehalt betrug 1,1 Mikrogramm/cm<sup>2</sup>. Die gemessene Freisetzungsrates von Fluoridionen betrug etwa 25 ng/min verglichen mit der Rate von 80 ng/min, die ohne Zugabe von MnNO<sub>3</sub> im Ionomer gemäß [Fig. 4](#) gemessen wurde. Dies zeigt, daß durch Kombinieren der Pt/TM/Mn-NSTF-Katalysatoren mit einer PEM, die ein Mn-Additiv enthält, eine weitere Reduzierung der Fluoridionenfreisetzung erzielt werden kann.

**[0060]** Dem Fachmann werden verschiedene Abwandlungen und Abänderungen der Erfindung deutlich sein, ohne vom Schutzzumfang und von den Grundsätzen der Erfindung abzuweichen, und verständlich sollte sein, daß die Erfindung nicht durch die zuvor dargestellten veranschaulichenden Ausführungsformen eingeschränkt ist.

**[0061]** Bereitgestellt wird ein Brennstoffzellen-Kathodenkatalysator, der nanostrukturierte Elemente mit mikrostrukturierten Träger-Whiskern aufweist, die nanoskopische Katalysatorteilchen tragen; wobei der Katalysator aufweist: Platin und Mangan sowie mindestens ein anderes Metall, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Metallen der Gruppe VIb, Metallen der Gruppe VIIb und Metallen der Gruppe VIIIb außer Platin und Mangan besteht; wobei das Volumenverhältnis von Platin zur Summe aller anderen Metalle im Katalysator zwischen etwa 1 und etwa 4, typischer zwischen 1 und 4, typischer zwischen etwa 2,5 und etwa 3,5, typischer zwischen 2,5 und 3,5 liegt und am typischsten etwa 3 beträgt und wobei der Mn-Gehalt gleich oder größer als etwa 5 Mikrogramm/cm<sup>2</sup> flächenbezogene Masse ist. Normalerweise liegt das Volumenverhältnis von Mangan zu dem mindestens einen anderen Metall zwischen 10:90 und 90:10. In einer Ausführungsform beträgt das Volumenverhältnis von Platin zu Mangan zu dem mindestens einen anderen Metall etwa 6:1:1. Normalerweise ist das mindestens eine andere Metall Ni oder Co. Zudem stellt die Erfindung eine Brennstoffzellen-Membran-elektrodenanordnung (MEA) bereit, die den erfindungsgemäßen Brennstoffzellen-Kathodenkatalysator auf-

weist. Weiterhin stellt die Erfindung auch Verfahren zur Herstellung des Kathodenkatalysators der Erfindung bereit.

**ZITATE ENTHALTEN 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 5879827 A [[0003](#), [0027](#), [0027](#), [0043](#), [0044](#)]
- US 5338430 A [[0005](#), [0027](#), [0041](#), [0043](#), [0043](#)]
- US 5879828 A [[0005](#), [0043](#), [0044](#)]
- US 6040077 A [[0005](#), [0027](#), [0043](#)]
- US 6319293 A [[0005](#), [0027](#), [0043](#)]
- US 4812352 A [[0006](#), [0027](#), [0041](#)]
- US 5039561 A [[0006](#), [0027](#), [0041](#)]
- US 5176786 A [[0006](#), [0027](#), [0041](#)]
- US 5336558 A [[0006](#), [0027](#), [0041](#)]
- JP 2001/118591 A [[0009](#)]
- US 6335112 A [[0010](#)]
- US 5879827 [[0041](#)]
- US 6040077 [[0041](#)]
- US 6319293 [[0041](#)]
- US 4568598 A [[0041](#)]
- US 4340276 A [[0041](#)]

**Zitierte Nicht-Patentliteratur**

- Ludvigson, J. Mater. Chem., 11 (2001) 1269–1276; Michas, J. Membrane Sci., 29 (1986) 239–257 [[0009](#)]
- DuPont Chemicals, Wilmington DE) und Flemion™ (Asahi Glass Co., Ltd., Tokio, Japan [[0023](#)]
- Materials Science and Engineering, A158 (1992), Seiten 1–6 [[0041](#)]
- J. Vac. Sci. Technol. A, 5 (4), Juli/August, 1987, Seiten 1914–16 [[0041](#)]
- J. Vac. Sci. Technol. A, 6, (3), Mai/August, 1988, Seiten 1907–11 [[0041](#)]
- Thin Solid Films, 186, 1990, Seiten 327–47 [[0041](#)]
- J. Mat. Sci., 25, 1990, Seiten 5257–68 [[0041](#)]
- Rapidly Quenched Metals, Proc. of the Fifth Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Würzburg, Deutschland (3.–7. September 1984) [[0041](#)]
- S. Steeb et al., Hsg., Elsevier Science Publishers B. V., New York, (1985), Seiten 1117–24 [[0041](#)]
- Photo. Sci. and Eng., 24, (4), Juli/August, 1980, Seiten 211–16 [[0041](#)]
- "High Dispersion and Electrocatalytic Properties of Platinum on Well-Aligned Carbon Nanotube Arrays," Carbon 42 (2004) 19 1–197 [[0041](#)]
- "Activities of Low Pt Loading, Carbon-less, Ultra-Thin Nanostructured Film-Based Electrodes for PEM Fuel Cells and Roll-Good Fabricated MEA Performances in Single Cells and Stacks", 2003 Fuel Cell Seminar Abstract Book, Seiten 812–815 ("2003 FC Abstract", hierin durch Verweis aufgenommen) unten auf Seite 812 ff. [[0051](#)]

**Patentansprüche**

1. Brennstoffzellen-Kathodenkatalysator, der nanostrukturierte Elemente mit mikrostrukturierten Träger-Whiskern aufweist, die nanoskopische Katalysatorteilchen tragen; wobei der Katalysator aufweist: Platin und Mangan sowie mindestens ein anderes Metall, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Metallen der Gruppe VIb, Metallen der Gruppe VIIb und Metallen der Gruppe VIIIb außer Platin und Mangan besteht; wobei das Volumenverhältnis von Platin zur Summe aller anderen Metalle im Katalysator zwischen etwa 1 und etwa 4 liegt und wobei der Mn-Gehalt gleich oder größer als etwa 5 Mikrogramm/cm<sup>2</sup> flächenbezogene Masse ist.
2. Brennstoffzellen-Kathodenkatalysator nach Anspruch 1, wobei das Volumenverhältnis von Platin zur Summe aller anderen Metalle im Katalysator zwischen etwa 2 und etwa 3 liegt.
3. Brennstoffzellen-Kathodenkatalysator nach Anspruch 1, wobei das Volumenverhältnis von Platin zur Summe aller anderen Metalle im Katalysator zwischen 2,5 und 3,5 liegt.
4. Brennstoffzellen-Kathodenkatalysator nach Anspruch 1, wobei das Volumenverhältnis von Platin zur Summe aller anderen Metalle im Katalysator etwa 3 beträgt.
5. Brennstoffzellen-Kathodenkatalysator nach Anspruch 1, wobei das Volumenverhältnis von Mangan zu dem mindestens einen anderen Metall zwischen 10:90 und 90:10 liegt.
6. Brennstoffzellen-Kathodenkatalysator nach Anspruch 1, wobei das Volumenverhältnis von Mangan zu dem mindestens einen anderen Metall zwischen 40:60 und 60:40 liegt.
7. Brennstoffzellen-Kathodenkatalysator nach Anspruch 3, wobei das Volumenverhältnis von Mangan zu dem mindestens einen anderen Metall zwischen 40:60 und 60:40 liegt.
8. Brennstoffzellen-Kathodenkatalysator nach Anspruch 1, wobei das mindestens eine andere Metall Ni ist.
9. Brennstoffzellen-Kathodenkatalysator nach Anspruch 1, wobei das mindestens eine andere Metall Co ist.
10. Brennstoffzellen-Kathodenkatalysator nach Anspruch 3, wobei das mindestens eine andere Metall Ni ist.
11. Brennstoffzellen-Kathodenkatalysator nach Anspruch 3, wobei das mindestens eine andere Metall Co ist.
12. Brennstoffzellen-Kathodenkatalysator nach Anspruch 7, wobei das mindestens eine andere Metall Ni ist.
13. Brennstoffzellen-Kathodenkatalysator nach Anspruch 7, wobei das mindestens eine andere Metall Co ist.
14. Brennstoffzellen-Kathodenkatalysator, der nanostrukturierte Elemente mit mikrostrukturierten Träger-Whiskern aufweist, die nanoskopische Katalysatorteilchen tragen; wobei der Katalysator aufweist: Platin und Mangan sowie mindestens ein anderes Metall, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Metallen der Gruppe VIb, Metallen der Gruppe VIIb und Metallen der Gruppe VIIIb außer Platin und Mangan besteht; wobei das Volumenverhältnis von Platin zu Mangan zu dem mindestens einen anderen Metall etwa 6:1:1 beträgt.
15. Brennstoffzellen-Kathodenkatalysator nach Anspruch 14, wobei das mindestens eine andere Metall Ni ist.
16. Brennstoffzellen-Kathodenkatalysator nach Anspruch 14, wobei das mindestens eine andere Metall Co ist.
17. Brennstoffzellen-Membranelektrodenanordnung mit dem Brennstoffzellen-Kathodenkatalysator nach Anspruch 1.
18. Brennstoffzellen-Membranelektrodenanordnung nach Anspruch 17 mit einer Polymerelektrolytmemb-

ran, die einen Polymerelektrolyten aufweist, der gebundene anionische funktionelle Gruppen und Mangankationen aufweist.

19. Brennstoffzellen-Membranelektrodenanordnung nach Anspruch 18, wobei die Menge vorhandener Mangankationen zwischen 0,001 und 0,5 Ladungsäquivalenten auf der Grundlage der molaren Menge anionischer funktioneller Gruppen beträgt, die im Polymer vorhanden sind.

20. Brennstoffzellen-Membranelektrodenanordnung nach Anspruch 17 mit einer Polymerelektrolytmembran, die einen Polymerelektrolyten aufweist, der Seitengruppen gemäß der folgenden Formel aufweist:



21. Verfahren zur Herstellung des Kathodenkatalysators nach Anspruch 1, das aufweist: abwechselnde Vakuumabscheidung von Platin und einer Legierung oder eines innigen Gemischs von Mangan und einem weiteren Metall, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Metallen der Gruppe VIb, Metallen der Gruppe VIIb und Metallen der Gruppe VIIIb außer Platin und Mangan besteht.

22. Verfahren zur Herstellung des Kathodenkatalysators nach Anspruch 1, das aufweist: abwechselnde Vakuumabscheidung von Platin, Mangan und einem weiteren Metall, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Metallen der Gruppe VIb, Metallen der Gruppe VIIb und Metallen der Gruppe VIIIb außer Platin und Mangan besteht.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen



## Anhängende Zeichnungen

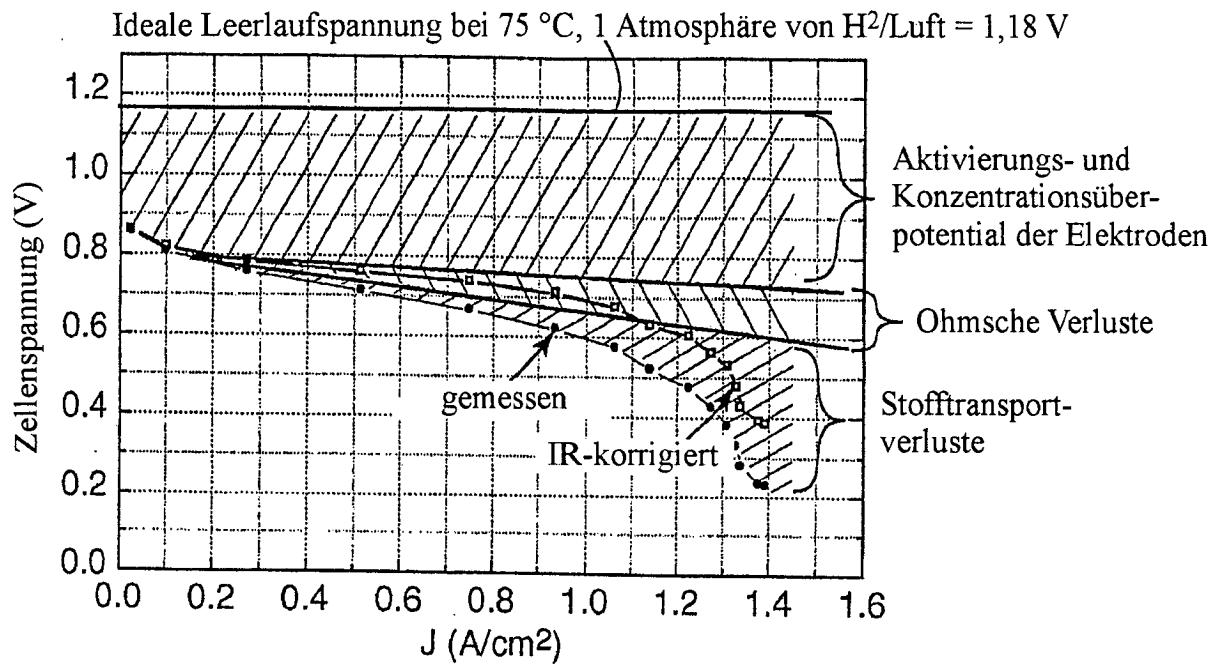


Fig. 1

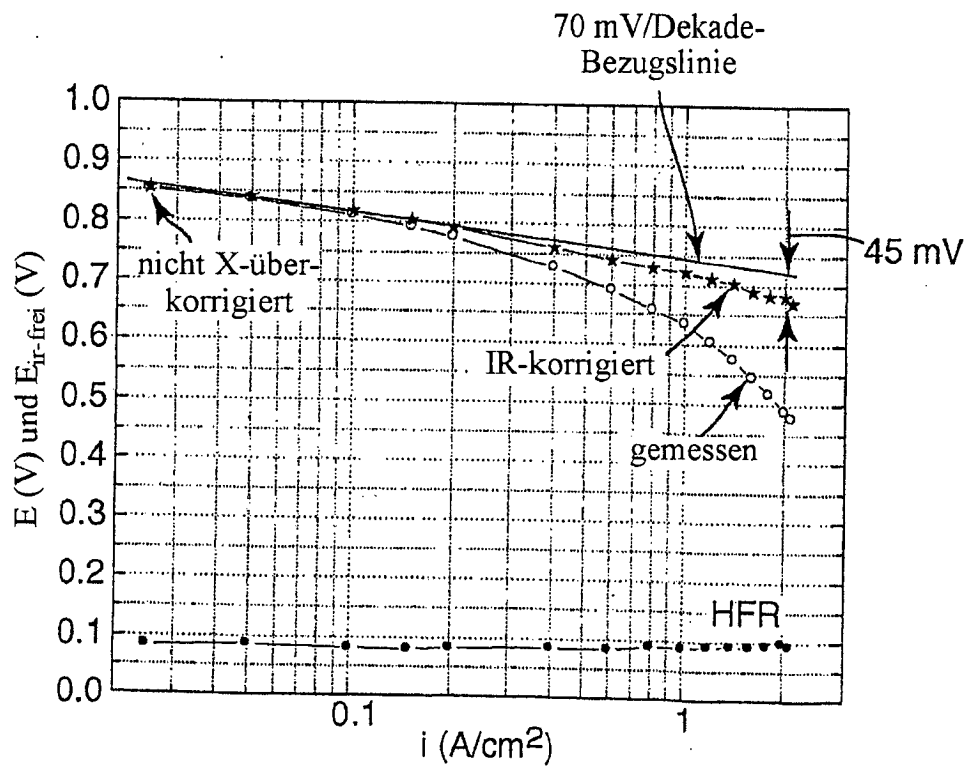


Fig. 2

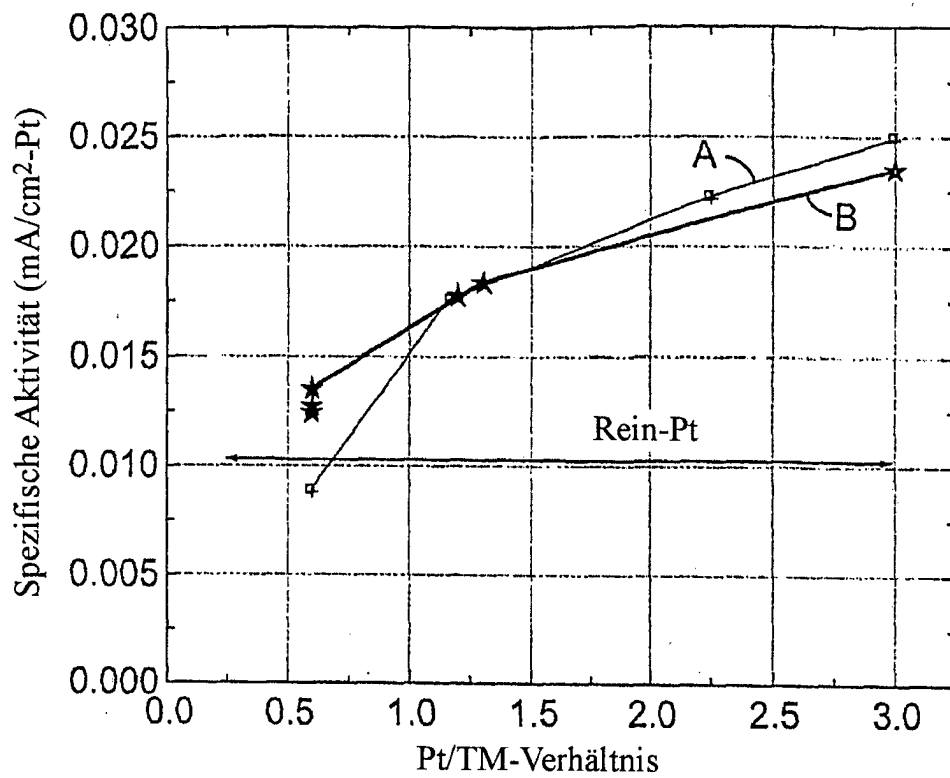


Fig. 3

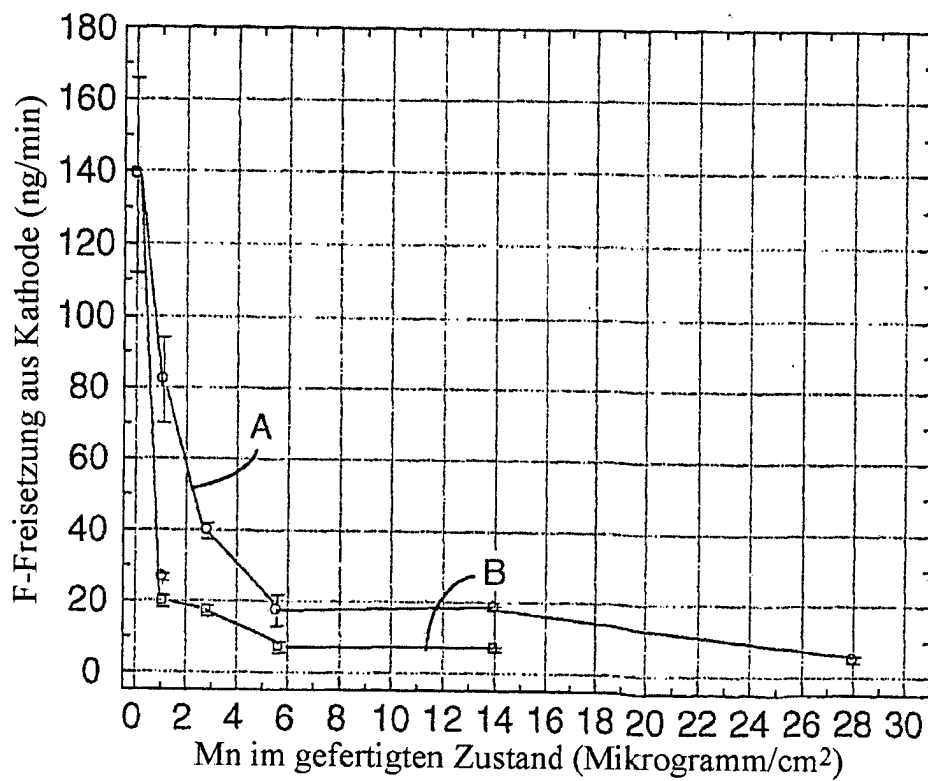


Fig. 4