



(10) **DE 10 2015 114 454 A1** 2016.03.03

(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2015 114 454.9**

(22) Anmeldetag: **31.08.2015**

(43) Offenlegungstag: **03.03.2016**

(51) Int Cl.: **H01M 8/02 (2006.01)**

(30) Unionspriorität:

14/474,743 02.09.2014 US

(74) Vertreter:

**Manitz, Finsterwald & Partner GbR, 80336
München, DE**

(71) Anmelder:

**GM Global Technology Operations LLC (n. d.
Gesetzen des Staates Delaware), Detroit, Mich.,
US**

(72) Erfinder:

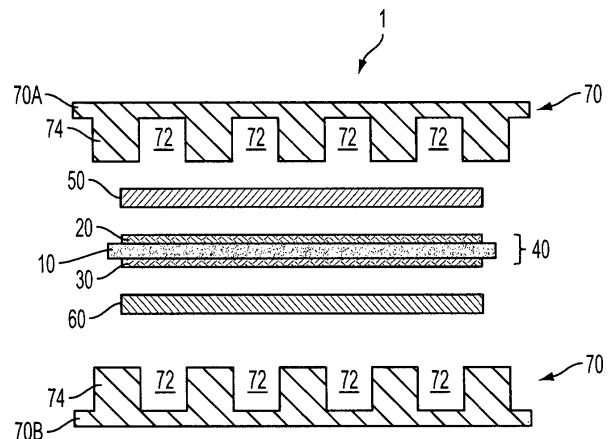
**Kumaraguru, Swaminatha P., Rochester Hills,
Mich., US; Koestner, Roland J., Penfield, N.Y., US;
Kozhinova, Irina, Penfield, N.Y., US**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **ELEKTRODENKONSTRUKTION MIT OPTIMALEM IONOMERGEHALT FÜR EINE
POLYMERELEKTROLYTMEMBRAN-BRENNSTOFFZELLE**

(57) Zusammenfassung: Ein Verfahren zur Herstellung einer Membranelektrodenanordnung für eine Brennstoffzelle, eine Membranelektrodenanordnung, eine Brennstoffzelle und ein Brennstoffzellensystem. Das Verfahren umfasst vorzugsweise, dass ein Gemisch aus einem Ionomer und einem Elektrokatalysator auf die Oberfläche eines porösen Brennstoffzellensubstrats adsorbiert wird, und zwar durch eine zweckmäßige Behandlung des Gemischs vor oder zeitgleich mit der Platzierung des Gemischs auf dem Substrat. Dadurch wird die Retention des ionomerbeschichteten Elektrokatalysators an oder nahe bei der Oberfläche des Substrats, an welcher die katalytische Aktivität zwischen diesem und einer Protonenaustauschmembran stattfinden soll, begünstigt. Eine Retention des ionomerbeschichteten Elektrokatalysators nahe bei diesen Grenzflächenbereichen, wie sie durch die vorliegende Erfindung bereitgestellt wird, ist einer Aufbringung vorzuziehen, bei welcher das Ionomer und der Elektrokatalysator beträchtlich in das Substrat hinein adsorbiert werden.



Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft allgemein ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Ausbildung einer Elektrode für eine Ionenaustauschmembran und im Spezielleren eine Art und Weise, die Platzierung eines Ionomers für die in einer Brennstoffzelle verwendeten Ionenaustauschmembran zu optimieren.

[0002] Elektrochemische Brennstoffzellen wandeln Reaktionspartner in Form von Brennstoff und Oxidationsmittel in Elektrizität um. In einem typischen Brennstoffzellensystem wird Wasserstoff oder ein wasserstoffreiches Gas als Brennstoff der Anodenseite einer Brennstoffzelle zugeführt, während Sauerstoff (wie etwa in Form von Luftsauerstoff) der Kathodenseite der Zelle zugeführt wird. Gemäß einer Ausführungsform sind die Anode und die Kathode (die zusammen einen elektrischen Stromkreis bilden, wenn Strom, welcher von der ersteren zu der letzteren fließt, durch einen verbundenen externen Verbraucher geleitet wird) durch eine dünne, flexible Polymerelektrolytmembran (PEM) getrennt, die einen Gasübertritt und einen elektrischen Stromfluss verhindert, jedoch eine Protonenwanderung von der Anode zu der Kathode erlaubt. Die Kathoden-PEM-Anodenanordnung wird als Membranelektrodenanordnung (MEA) bezeichnet, wobei die Anode und die Kathode ein gasdurchlässiges Medium zur Erleichterung des Wasserstoff- oder Sauerstofftransports sowie eine in, auf, oder sonst wie benachbart zu dem gasdurchlässigen Medium platzierte Elektrokatalysatorschicht zur Beschleunigung der elektrochemischen Reduktions- und Oxidationsreaktion umfassen. Gemäß einer üblichen Form bestehen die Elektroden aus porösem, elektrisch leitendem, flächigem Material wie beispielsweise Kohlenstoffpapier, Kohlenstoffgewebe oder einem verwandten Gasdiffusionsmedium oder Gasdiffusionssubstrat, welches die Einbringung der Reaktionspartner in die MEA begünstigt und darüber hinaus bei der Einrichtung eines elektrisch leitenden, externen Stromkreises, durch den hindurch die an den Elektroden erzeugte Elektrizität geleitet werden kann, unterstützend wirkt. Die Elektrokatalysatorschicht (im Folgenden auch Elektrokatalysator oder, noch einfacher, Katalysator genannt) liegt typischerweise in Form von Partikeln aus Seltenerdmetallen (beispielsweise Platin) vor, und zwar feindispersiert auf einem geeigneten Substrat, das eine Grenzfläche zwischen der Membran und der jeweiligen Elektrode bildet (oder einen Teil von diesen darstellt).

[0003] Gemäß einem Prozess werden MEAs mittels eines Abziehschicht-Transferprozesses, gemeinhin auch als Prozess für katalysatorbeschichtete Membran (CCM-Prozess, für "catalyst coated an membrane") bezeichnet, hergestellt. Bei diesem Prozess erfolgt das Beschichten der PEM durch den Elektrokatalysator, indem letzterer zunächst auf ein Abziehschicht abgeschieden wird und anschließend das beschichtete Substrat durch Heißpressen auf die PEM übertragen wird. Dieses Verfahren ist langsam und erfordert zahlreiche Prozessschritte sowie eine Komplexität, die es für eine Serienfertigung ungeeignet machen. Außerdem kann der CCM-Prozess zur Ausbildung eines Films auf der Grenzfläche führen; durch eine solche Filmbildung kann das Betriebsverhalten beeinträchtigt werden. Darüber hinaus ist eine selektive oder maßgeschneiderte Ionomerverteilung über die Elektrodendicke hinweg oder durch diese hindurch mit diesem Prozess nicht erzielbar.

[0004] Als weiterer Prozess zur Fertigung einer MEA ist der Prozess für katalysatorbeschichtetes Diffusionsmedium (CCDM-Prozess, für "catalyst coated an diffusion media") zu nennen, bei welchem die Katalysatorinte – bei der es sich in der Regel um eine Mischung aus einem Elektrokatalysator (typischerweise Pt oder Pt-Legierung auf Kohlenstoffsubstrat) und einem Ionomer (beispielsweise einer Perfluorsulfonsäure) in einem Alkohol/Wasser-Lösungssystem handeln kann – direkt auf das poröse Gasdiffusionsmedium aufgetragen wird. Der CCDM-Prozess begünstigt einen wünschenswert konsistenten Grad an Oberflächenbenetzung des Zielsubstrats und bringt darüber hinaus eine geringere Komplexität als der CCM-Prozess während der Integration mit der MEA mit sich, wodurch sich beträchtliche Vorteile für die Serienfertigung ergeben. Dennoch sind dadurch nicht alle Schwierigkeiten gelöst, da die Absorption oder das Abtropfen von Ionomer in die Dicke des porösen Gasdiffusionsmediensubstrats hinein dessen Eignung als Katalysator beeinträchtigt, und zwar insbesondere dessen Fähigkeit, die Elektrokatalysatorreaktion auf den Bereich nahe bei der Ionenaustauschmembran zu begrenzen. Bei herkömmlichen CCDM-Prozessen kann nämlich Ionomer in einem Ausmaß von mehr als 50% verloren gehen. Die Verwendung eines solchen Ansatzes macht darüber hinaus das Betriebsverhalten der MEA generell sehr stark von Prozessbedingungen abhängig, wobei die Abscheidungsgeschwindigkeit, die Trocknungsbedingungen oder dergleichen bei jeder Prozessveränderung zu zusätzlichen Optimierungs- und Validierungsschritten führen kann.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0005] Gemäß der gegenwärtigen Offenbarung und im Hinblick auf die oben erwähnten und sonstigen Nachteile gemäß dem Stand der Technik wird eine Elektrodenkonstruktion mit optimalem Ionomergehalt für eine PEM-Brennstoffzelle sowie ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Elektrode gezeigt, und zwar durch die Verwendung eines aus mehreren Schritten bestehenden Prozesses, bei dem das katalytisch aktive Material auf solche Weise gebildet wird, dass es bei der Oberfläche der Ziel-Ionenaustauschmembran oder des Diffusionsmediensubstrats oder in der Nähe derselben verbleibt, um zu gewährleisten, dass das Ionomer während der MEA-Bildung an der dafür vorgesehenen Stelle bleibt. Dadurch lässt sich eine beträchtliche Verbesserung der Elektrodenkonstruktion und der CCDM-Prozessflexibilität erzielen und außerdem die Ionomer-Verschwendung verringern. Es wird außerdem eine besser maßgeschneiderte Art der Bereitstellung der Ionomerabdeckung durch eine mehrlagige Beschichtungsaufbringung (d. h. Ansatz mit abgestuften Schichten) ermöglicht, wobei eine jede Schicht einen für diese Schicht spezifischen Ionomergehalt enthalten kann.

[0006] Gemäß einem Aspekt der vorliegenden Erfindung umfasst ein Verfahren zur Herstellung einer MEA für eine Brennstoffzelle, dass ein Ionomer und ein Elektrokatalysator zusammen mit einem ersten Lösungsmittel kombiniert werden und dass anschließend das erste Lösungsmittel entfernt wird, um einen getrockneten, ionomerbeschichteten Elektrokatalysator zu schaffen. Nachdem der ionomerbeschichtete Elektrokatalysator im Wesentlichen getrocknet worden ist, wird er behandelt. Diese Behandlung begünstigt eine Adsorption des ionomerbeschichteten Elektrokatalysators auf einer porösen Oberfläche eines Substrats (wie etwa eines Diffusionsmediums oder dergleichen) anstatt dass dieser unter die Oberfläche hinein absorbiert wird. Auf diese Weise verbleibt bei nachfolgender Aufbringung des ionomerbeschichteten Elektrokatalysators auf ein Substrat der ionomerbeschichtete Elektrokatalysator vornehmlich oben auf dem Substrat (statt in dessen Innerem). Für den Fachmann ist festzustellen, dass mit 'vornehmlich auf der Oberseite' nicht unbedingt gemeint ist, dass er sich vollständig auf (anstatt in) dem Substrat befinden muss, sondern lediglich, dass beträchtliche Teile (wie etwa die weiter oben in Verbindung mit dem Stand der Technik erwähnten 50%-Niveaus) des ionomerbeschichteten Elektrokatalysators nicht über die unmittelbare Oberfläche eines solchen Substrats hinaus in dieses eindringen. Nach der Behandlung des ionomerbeschichteten Elektrokatalysators wird dieser derart auf ein poröses Substrat aufgebracht, dass beide zusammen mit den entgegengesetzten Seiten einer protonenleitenden Membran in Kontakt gebracht werden und so eine MEA bilden. Wie weiter oben erwähnt, begünstigt dieses Verfahren die Adsorption und die Retention des ionomerbeschichteten Elektrokatalysators nahe bei den Grenzflächenbereichen der MEA, die zwischen der Membran und den entsprechenden porösen Substraten gebildet sind, anstatt dass das Ionomer und der Elektrokatalysator beträchtlich in das Substrat hinein absorbiert werden.

[0007] Bezeichnenderweise kann die Behandlung des ionomerbeschichteten Elektrokatalysators durch zumindest einen Ansatz auf Flüssigkeitsbasis und zumindest einen Ansatz auf Pulverbasis erfolgen. Beispielsweise kann die sogenannte "Nass"-Behandlung umfassen, dass der ionomerbeschichtete Elektrokatalysator, der von dem ursprünglichen Lösungsmittel bzw. der ursprünglichen Tinte getrennt worden ist, mit einem zweiten Lösungsmittel in Kontakt gebracht wird, um eine zweite Tinte zu schaffen, die anschließend auf das poröse Substrat aufgebracht werden kann. Bei einem solchen Ansatz ist es vorzuziehen, dass der ionomerbeschichtete Elektrokatalysator in diesem zweiten Lösungsmittel im Wesentlichen unlöslich ist. Desgleichen umfasst die sogenannte "Trocken"-Behandlung ein Tempern des ionomerbeschichteten Elektrokatalysators, bevor dieser auf das poröse Substrat aufgebracht wird. Obwohl er als trocken betrachtet wird, kann dieser getemperte, ionomerbeschichtete Elektrokatalysator in weiterer Folge in eine Lösung gegeben werden, um eine weitere Auflösung von Ionomer vor der Aufbringung auf das poröse Substrat zu verhindern. Eine Variante des "trockenen" Ansatzes kann umfassen, dass der behandelte, ionomerbeschichtete Elektrokatalysator als ein trockenes Pulver auf die Oberfläche des porösen Substrats dispergiert oder sonst wie aufgebracht wird, woraufhin ein Schritt des Temperns zum Einsatz kommt, um ein substanzielles Anhaften zwischen dem behandelten ionomerbeschichteten Elektrokatalysator und der Oberfläche des Gasdiffusionsmediums zu begünstigen

[0008] Gemäß einem anderen Aspekt der vorliegenden Erfindung umfassen eine Brennstoffzelle und ein aus einer oder mehreren Brennstoffzellen bestehendes Brennstoffzellensystem das vorzugsweise adsorbierte Ionomer samt dem Elektrokatalysator als Teil einer jeden MEA. Gemäß einer Form umfasst das System einen Brennstoffzellenstapel bestehend aus zahlreichen Brennstoffzellen, zusammen mit verschiedenen Strömungspfaden und Hilfsausrüstungen zum Pumpen und Druckhalten, um Reaktionspartner und deren Nebenprodukte zu dem Stapel hin- und von diesem wegzubefördern, sowie einen Controller und Ausrüstungen zur Wasserführung oder dergleichen.

KURZBESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0009] Die nachfolgende, detaillierte Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ist am besten in Verbindung mit den folgenden Zeichnungen verständlich, in denen gleiche Strukturelemente durch gleiche Referenzzahlen bezeichnet sind und in denen:

[0010] Fig. 1 eine Veranschaulichung einer teilweise auseinandergezogenen Schnittansicht eines Abschnitts einer vereinfachten Brennstoffzellen-MEA samt umgebender Bipolarplatten ist;

[0011] Fig. 2 ein Signal einer Elektronensondenmikroanalyse (EPMA-Signal, für "electron probe micro analysis") für Schwefel in unterschiedlichen Tiefen über die Dicke einer MEA hinweg zeigt, welche gemäß dem Stand der Technik erzeugt wurde;

[0012] Fig. 3 ein Ablaufdiagramm zeigt, welches die verschiedenen Schritte zur Optimierung des Ionergehalts in einer MEA gemäß einem Aspekt der vorliegenden Erfindung zeigt;

[0013] Fig. 4 ein Transmissionselektronenmikroskopie-Bild (TEM-Bild) eines gemäß einem Aspekt der vorliegenden Erfindung auf einen Katalysator aufgetragenen Ionomers zeigt;

[0014] Fig. 5 ein normalisiertes Verhältnis von Ionomer zu Kohlenstoff (I/C-Verhältnis) auf zwei unterschiedlichen I/C-Verhältnissniveaus zeigt, und zwar gleichermaßen für herkömmliche CCDDM-Elektrodenbeschichtungen und für jene gemäß der vorliegenden Erfindung; und

[0015] Fig. 6 einen Vergleich des Betriebsverhaltens zwischen einer durch einen herkömmlichen CCDDM-Prozess vorbereiteten MEA und einer solchen gemäß der vorliegenden Erfindung zeigt.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0016] In Fig. 1, auf welche zunächst Bezug genommen wird, ist eine teilweise Schnittansicht einer herkömmlichen PEM-Brennstoffzelle **1** in auseinandergezogener Form gezeigt. Die Brennstoffzelle **1** umfasst eine im Wesentlichen ebenflächige Protonenaustauschmembran **10** (die gemäß einer Form aus einem Ionomer aus perfluorierter Sulfonsäure (PSFA) (wie beispielsweise Nafion[®]) bestehen kann), eine Anodenkatalysatorschicht **20** in Kontakt mit einer Fläche der Protonenaustauschmembran **10**, und eine Kathodenkatalysatorschicht **30** in Kontakt mit der anderen Fläche. Zusammen genommen bilden die Protonenaustauschmembran **10** und die Katalysatorschichten **20** und **30** die MEA **40**. Ein Paar von porösen Substraten in Form einer Anodendiffusionsschicht **50** und einer Kathodendiffusionsschicht **60** ist so angeordnet, dass letztere sich jeweils in gegenüberliegendem Kontakt mit der entsprechenden Katalysatorschicht **20**, **30** befinden. In dem gegenwärtigen Zusammenhang bestehen die Diffusionsschichten **50**, **60** in der Regel aus einem porösen Substrat aus Kohlenstoffpapier (oder ähnlichem), damit die gasförmigen Reaktionspartner leichter zu den Katalysatorschichten **20** und **30** gelangen können; diese Substrate können gemäß einer Form mit einer mikroporösen Schicht (MPL, für "microporous layer") beschichtet sein, die gemäß einer Ausführungsform aus einer Mischung aus Kohlenstoff und Teflon zusammengesetzt ist. Ungeachtet der genauen Beschaffenheit einer solchen Struktur können die Begriffe 'Gasdiffusionsmedium (GDM)', 'Diffusionsmedium', 'Diffusionsschicht', 'mikroporöse Schicht' oder dergleichen als austauschbare funktionale Äquivalente verstanden werden, die für eine Platzierung benachbart zu der Protonenaustauschmembran **10** ausgelegt sind, sofern sie die nötige Fluidverbindung zwischen dem zugeführten Reaktionspartner und der jeweils entsprechenden Anodenkatalysatorschicht **20** oder Kathodenkatalysatorschicht **30** bereitstellen. Darüber hinaus ist die spezifische Erörterung von mikroporöser Schicht (MPL) und Gasdiffusionsmedium (GDM) als strukturelle Ergänzungen oder Äquivalente aus dem Zusammenhang ersichtlich. Die Anodenkatalysatorschicht **20** und die Kathodenkatalysatorschicht **30** werden kollektiv als Elektroden bezeichnet und können, wie hier gezeigt, als separate, getrennte Schichten oder, alternativ dazu, als jeweils in oder an den Diffusionsschichten **50** oder **60** eingebettet sowie als in oder an entgegengesetzten Flächen der Protonenaustauschmembran **10** eingebettet ausgebildet sein.

[0017] Zusätzlich zur Bereitstellung eines im Wesentlichen porösen Strömungspfad, der es den Reaktionspartnergasen erlaubt, die entsprechende Seite der (hier auch als Ionenaustauschmembran bezeichneten) Protonenaustauschmembran **10** zu erreichen, stellen die Diffusionsschichten **50** und **60** einen elektrischen Kontakt zwischen den Elektrodenkatalysatorschichten **20**, **30** und den Bipolarplatten **70** (durch die Stege **74**) bereit, die ihrerseits als ein Stromkollektor dienen. Darüber hinaus bilden die Diffusionsschichten **50**, **60** durch ihre im Allgemeinen poröse Beschaffenheit eine Leitung zur Abführung von an den Katalysatorschichten **20**, **30** erzeugten Produktgasen. Darüber hinaus werden durch die Kathodendiffusionsschicht **60** beträchtliche Men-

gen an Wasserdampf in der Kathodendiffusionsschicht erzeugt. Dieses Merkmal ist insofern von Bedeutung, als dadurch dazu beigetragen wird, die Protonenaustauschmembran **10** in hydratisiertem Zustand zu halten. Die Wasserdurchlässigkeit in den Diffusionsschichten kann durch die Einbringung kleiner Mengen von Polytetrafluorethylen (PTFE) oder ähnlicher Materialien angepasst werden.

[0018] Vereinfachte gegenüberliegende Flächen **70A** und **70B** eines Paares von Bipolarplatten **70** sind vorgesehen, um jede MEA **40** samt zugehörigen Diffusionsschichten **50**, **60** von benachbarten MEAs und Schichten (hier jeweils nicht gezeigt) innerhalb eines Stapels zu trennen. Für den Fachmann ist festzustellen, dass mehrere Brennstoffzellen gestapelt werden können und dass mehrere Stapel ihrerseits weiter gekoppelt werden können, um die Brennstoffzellenleistung zu erhöhen. Eine Platte **70A** steht mit der Anodendiffusionsschicht **50** in Eingriff, während eine zweite Platte **70B** mit der Kathodendiffusionsschicht **60** in Eingriff steht. Jede Platte **70A** und **70B** (die nach ihrer Zusammensetzung zu einem als eine Einheit ausgebildeten Ganzen die Bipolarplatte **70** bilden würden) definiert entlang einer entsprechenden Plattenfläche zahlreiche Reaktionspartnergasströmungskanäle **72**. Die Stege **74** trennen benachbarte Teilstücke der Reaktionspartnergasströmungskanäle **72**, indem sie sich zu den entsprechenden Diffusionsschichten **50**, **60** hin erstrecken und mit diesen in direktem Kontakt stehen. Bei laufendem Betrieb wird der Anodenseite **20** der MEA **40** durch die Kanäle **72** von der Platte **70A** kommend ein erster gasförmiger Reaktionspartner, wie beispielsweise Wasserstoff, zugeführt, während der Kathodenseite **30** der MEA **40** durch die Kanäle von der Platte **70B** kommend ein zweiter gasförmiger Reaktionspartner (typischerweise in Form von Luft) zugeführt wird. An der Anode **20** und der Kathode **30** kommt es jeweils zu katalytischen Reaktionen, wodurch Protonen, welche durch die Protonenaustauschmembran **10** wandern, sowie Elektronen erzeugt werden, welche einen elektrischen Strom zur Folge haben, der aufgrund des Kontakts zwischen den Stegen **74** und den Schichten **50** und **60** durch die Diffusionsschichten **50** und **60** und die Bipolarplatte **70** hindurch übertragen wird.

[0019] In Fig. 2, auf welche als Nächstes, in Verbindung mit Fig. 1, Bezug genommen wird, sind die Ergebnisse von EPMA-Signalen für Schwefel durch die Dicke der MEA **40** hindurch, welche eine der Katalysatorschichten **20**, **30** und eine der zugehörigen Diffusionsschichten **50**, **60** umfasst, gleichermaßen für den CCM-Prozess und den CCDM-Prozess nach dem Stand der Technik gezeigt, wobei die zunehmende Dicke entlang der Abszisse der Sicht entlang einer zunehmenden Tiefe eines Stapels der mikroporösen Schicht (MPL), der Katalysatorschicht und der Protonenaustauschmembran entspricht. Im Besonderen entspricht das erste Signal **80** einer durch ein herkömmliches CCM-Verfahren (mit einem I/C-Verhältnis von 0,9) gefertigten MEA und entspricht das zweite Signal **90** einer durch ein herkömmliches CCDM-Verfahren (mit einem I/C-Verhältnis von 2,0) gefertigten MEA. Da die mikroporöse Schicht (PTFE) und die Elektroden-schicht (PFSA) gleichermaßen fluorierte Polymere enthalten, stellt die Verwendung von Schwefel ein Signal bereit, welches für das PFSA-Polymer einzigartig ist, und zwar als Mittel zur Nachverfolgung des Eindringens des PFSA-Polymers in die mikroporöse Schicht oder MPL-Schicht. Darüber hinaus weist das EPMA-Verfahren im Vergleich mit alternativen Elektronenstreuverfahren wie etwa der Elektronenmikroskop-Elektronenenergieverlustspektroskopie (TEM-EELS) oder der Sekunderelektronenmikroskopie-energie-dispersiven Spektroskopie (SEM-EDS) eine hohe Empfindlichkeit für Schwefelbelastung auf. In Bezug auf das gewünschte I/C-Verhältnis besteht die Elektrode größtenteils aus Kohlenstoffpulver mit feindispersiertem Platin oder Platinlegierung. Somit wird die Ionomermenge in der Regel als ein Anteilsverhältnis des Kohlenstoffs spezifiziert. Wie in dem mittleren Teilbereich der Figur (welcher der jeweiligen Diffusionsschicht **50** oder **60** entspricht, die eine Dicke von jeweils ungefähr 40 bis 80 Mikron aufweist) gezeigt, zeigt das zweite Signal **90**, dass beträchtliche Mengen des Ionomers (wie sich durch das erhöhte Vorhandensein von Schwefel beweisen lässt) in die mikroporöse Schicht MPL von einer der Diffusionsschichten **50** und **60** hineingesickert sind und von dem durch die Katalysatorschichten **20**, **30** und die Protonenaustauschmembran **10** gebildeten, katalytisch aktiven grenzflächenspezifischen Oberflächenbereich verschwunden sind. Dieses Einsickern (oder diese Absorption) in die Diffusionsschichten **50** und **60** hinein – infolge des Einnehmens von Zwischenraumbereichen innerhalb der Schicht – neigt dazu, die Porosität des Substrats, das die Diffusionsschichten **50** und **60** bildet, zu verringern; dieses Problem kann sich bei Niedrigtemperaturbedingungen noch verschlimmern. Wie weiter oben erwähnt, ist das erste Signal **80** des herkömmlichen CCM-Verfahrens nicht so anfällig für die Verschiebung des Ionomers weg von den katalytischen Grenzflächenbereichen zwischen den Katalysatorschichten **20**, **30** und den zugehörigen Diffusionsschichten **50**, **60** oder zwischen den Katalysatorschichten **20**, **30** und der zugehörigen Protonenaustauschmembran **10** wie das zweite Signal **90** auf CCDM-Basis; dennoch spricht die nicht gegebene Möglichkeit einer größeren Dimensionierung im Hinblick auf eine Großserienproduktion gegen deren Realisierbarkeit.

[0020] In Fig. 3, auf welche als Nächstes Bezug genommen wird, sind Prozessschritte gemäß einem Verfahren **100** zur Herstellung einer optimierten Ionomerbelastung bei einer MEA gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung gezeigt. Der erste Schritt **110** beschreibt die Herstellung einer ersten Tinte mit einer Lösung aus einer diskreten Katalysatorphase und einer kontinuierlichen Ionomerphase in einem Wasser/

Alkohol-Lösungsmittel, welches das trockene Katalysatorpulver gut benetzt. Die Ionomenkonzentration ist dabei ausreichend gering (in der Regel 1–2% (w/w) Lösungsmittel), so dass jede Kette während des Gefrier-/Abschreckprozesses im Wesentlichen nichtüberlappend ist.

[0021] In dem zweiten Schritt **120** wird das in der ersten Tinte vorhandene Lösungsmittel durch einen Gefrier-trocknungsprozess (welcher der Wirkung nach einer Sublimation gleichkommt) entfernt, wodurch die einzelnen Ionomenketten zu kugelförmigen Partikeln mit einem Durchmesser von ≈ 10 nm zusammenbrechen, welche die trockene Katalysatoroberfläche übersäen. In dem gegebenen Zusammenhang findet der Gefrier-trocknungsprozess im Allgemeinen in drei Phasen statt, dem Gefrieren, der Primärtrocknung und der Sekundärtrocknung. Diese Phasen des zweiten Schritts **120** werden im Folgenden in ihren Einzelheiten erörtert.

[0022] Bezugnehmend auf die erste Phase des zweiten Schritts **120** wird in einem bevorzugten Ansatz eine Gefrier-trocknungsvorrichtung (beispielsweise eine Virtis Advantage Plus EL, hergestellt von der SP Industries Inc.) für eine Elektrodentinte mit einer geringen Ionomenkonzentration in der Lösung (beispielsweise ungefähr 0,90 Gew.-% perfluorsulfoniertes Polymer) verwendet. Gemäß einer Form kann als Lösungsmittelzusammensetzung für den Gefrier-trocknungsprozess eine wasserreiche Lösungsmittelzusammensetzung verwendet werden, um eine hohe Zieltemperatur für den Gefrierprozess bereitzustellen; ein Beispiel eines solchen Lösungsmittels ist $\text{BuOH:H}_2\text{O}$ (in einem Gewichtsverhältnis von 4:1), ein anderes ist H_2O : Ethanol:n-Propanol: 8:1:1.

[0023] Gemäß einer Form weist die Tinte eine Rezeptur von 1,5 Gew.-% Kohlenstoff auf. Beispielsweise kann in Situationen, in denen es sich bei dem für die Elektrodentinte verwendeten Lösungsmittel um das zuvor erwähnte $\text{BuOH:H}_2\text{O}$ handelt, die Tinte vorab auf minus 40°C gefroren werden, was bei Weitem unter dem eutektischen Punkt (minus 5°C) für das Lösungsmittel liegt; dies bedeutet wiederum, dass sich bei dem vorliegenden Prozess leicht Eis bildet, während das perfluorsulfonierte Polymer aufgrund der bei niedrigen Temperaturen schlechten Lösungsmittelqualität zu kompakten Kolloidkugeln zusammenbricht.

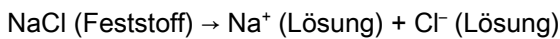
[0024] Im Spezielleren wird die zu gefrierende Tinte in der ersten Phase in die Vorrichtung gegeben und bei Umgebungsluftdruck (d. h. ungefähr 760 Torr) für 2 Stunden lang auf minus 40°C abgekühlt, wodurch bewirkt wird, dass die Tinte innerhalb der ersten 20 Minuten minus 10°C erreicht. Anschließend wird an eine Gefrierkammer innerhalb der Vorrichtung ein Vakuum (von beispielsweise ungefähr 200 Millitorr) angelegt, und zwar mit einem Temperatur-Sollwert von ungefähr minus 15°C , um das Polymer während einer ausgedehnten Zeitspanne (beispielsweise 8 Stunden oder mehr) zu sublimieren, wodurch ein mit kolloidalen Polymerpartikeln übersätes, gefriergetrocknetes Katalysatorpulver entsteht.

[0025] Bezugnehmend auf die zweite Phase des zweiten Schritts **120** können sich Anzeichen für die primäre Sublimationstrocknung (Verdunstungskühlung) in Form eines Unterschieds bei dem Produkt im Vergleich zu einem Profil bei Lagertemperatur äußern. Die Sublimationsgeschwindigkeit des erhärteten Lösungsmittels (d. h. des Eises) ist von dem Dampfdruckunterschied zwischen dem vorab gefrorenen Material verglichen mit dem Dampfdruck des Eissammlers (d. h. der Kältefalle) abhängig. Der Lösungsmitteldampf wandert von dem Bereich höheren Drucks zu dem Bereich niedrigeren Drucks. Da der Dampfdruck mit der Temperatur in Verbindung steht, muss die Materialtemperatur wärmer als jene der Kühlfalle sein, (welche für die oben erwähnte Vorrichtung in dem Bereich von minus 85°C liegen kann). Dies ist hilfreich, um zu gewährleisten, dass die Temperatur, bei welcher das Material gefriergetrocknet wird, zwischen der Temperatur, bei welcher die gefrorene Integrität des Produkts erhalten bleibt, und der Temperatur, bei welcher der Dampfdruck des Produkts maximiert wird, in einem ausgeglichenen Verhältnis gehalten wird. Die primäre Gefrier-trocknung dieser zweiten Phase wird vollendet, wenn sich die Materialtemperatur der Lagertemperatur annähert, während die Verdunstungskühlung der Tinte beendet wird.

[0026] Bezugnehmend auf die dritte Phase des zweiten Schritts **120** ist das Tintenpulver nach der in der zweiten Phase erfolgten Primärtrocknung dem Aussehen nach trocken; der Restlösungsmittelgehalt kann jedoch noch beträchtlich sein (und gemäß einer Form sogar bei 7–8% liegen). Diese in der dritten Phase erfolgende Sekundärtrocknung schafft hier Abhilfe und wird vorzugsweise bei wärmeren Temperaturen durchgeführt. Somit kann, nachdem der Lagertemperatursollwert in der zweiten Phase erreicht ist, dieser für die Sekundärtrocknung für eine weitere Zeitspanne (von beispielsweise ungefähr 4 Stunden) auf 25°C erhöht werden, um allfälliges Restlösungsmittel oder adsorbiertes Lösungsmittel zu entfernen. Anschließend wird die Kammer mit Umgebungsluftdruck gefüllt, um eine Entnahme des gefriergetrockneten Katalysator-/Ionomenpulvers im Hinblick auf dessen Lagerung zu ermöglichen. Dieser Prozess wird insofern als isotherme Desorption bezeichnet, als jegliches gebundene Restwasser aus dem Tintenpulver desorbiert wird. Da es sich um einen desorptiven Prozess handelt, sollte das Vakuum möglichst gering sein (kein erhöhter Druck) und sollte die Sammlertem-

peratur so kalt wie irgend möglich sein. Diese Sekundärtrocknung wird üblicherweise während 1/3 oder 1/2 der für die Primärtrocknung erforderlichen Zeit durchgeführt.

[0027] In einem dritten Schritt **130** wird dieser ionomerbeschichtete Elektrokatalysator (hier auch als ein Ionomer-/Katalysatorgemisch, -verbundstoff oder dergleichen bezeichnet) gemäß einer von mehreren Arten behandelt. Gemäß einer ersten Art **130A** umfasst die Behandlung, dass der ionomerbeschichtete Katalysator in ein zweites Lösungsmittel gegeben wird, um eine zweite Katalysatorfarbe zu schaffen, wobei gemäß einer bestimmten Ausführungsform das Lösungsmittel für diese zweite Katalysatorfarbe auf einem Butylacetat-Lösungsmittelsystem (nBuOAc-Lösungsmittelsystem) basiert, obwohl auch andere nichtwässrige Lösungsmittel mit einer Dielektrizitätskonstante in einem engen Bereich von 5–15 (und vorzugsweise von 5–10) denkbar sind. Diese in einem engen Bereich gelegene (und weiter unten eingehender erörterte) Dielektrizitätskonstante verhindert eine erneute Auflösung der Ionomerpartikel, unterstützt aber dennoch eine elektrostatische Stabilisierung der Katalysatorpartikel in der Farbdispersion. Insbesondere konnten die Erfinder feststellen, dass die elektrostatische Stabilisierung der diskreten Phase (d. h. der Katalysator-/Ionomerpartikel) für die zweite Elektrodenfarbe in einem nBuOAc-nPrOH-Lösungsmittel die folgenden Attribute aufweist. Erstens kann ein Lösungsmittel mit einer niedrigen Dielektrizitätskonstante (z. B. 5 oder niedriger) eine Ionenladung in einer Lösung nicht solvatisieren. Folglich werden in einem Lösungsmittel mit niedriger Dielektrizitätskonstante freie Ionenpaare (Kation-Anion) zu einem ungeladenen, verbundenen Komplex kondensiert, da die für die Trennung der Ladung benötigte Energie ohne angemessene Solvatation der geladenen Ionen zu hoch ist. Beispielsweise wird die Dissoziation von



nach links verschoben, da nur fester NaCl-Feststoff in einer Lösung mit geringer Dielektrizitätskonstante stabil ist. Zweitens sollten, damit die Katalysatorfarbe oder die Katalysator-/Ionomerpartikelfarbe auf ein geeignetes Gasdiffusionsmedium (wie beispielsweise die Diffusionsschichten **50** und **60**) aufgetragen werden können, diese Partikel hinreichend stabil in einer kolloidalen Suspension vorhanden sein, damit es nicht zu einer Ausbildung von großen Agglomeraten kommt, die einer gleichförmig trockendicken Beschichtung und geringen Oberflächenrauigkeit nicht zuträglich sind. Drittens stellt die in der Regel an der Katalysatoroberfläche oder der Katalysator-/Ionomerpartikeloberfläche vorhandene elektrostatische Spannung eine kolloidale Stabilität bereit, um eine solche Agglomeratbildung in der Beschichtungsfarbe zu verhindern. Wenn somit die Dielektrizitätskonstante in dem Lösungsmittel zu niedrig ist (d. h., unter ungefähr 5 liegt), ist die Ladung auf der Katalysatoroberfläche oder der Katalysator-/Ionomerpartikeloberfläche ausreichend reduziert; dies wiederum kann zu einem Qualitätsverlust bei der Beschichtungsqualität der Elektrode führen. Zuletzt kann die fortschreitende Ladungsverdichtung für das Ionomer auch durch Schwellungsmessungen für ein Anwachsen des nBuOAc-Anteils in dem binären nBuOAc:PrOH-Lösungssystem nachverfolgt werden; solche Lösungsmittel-Schwellverluste treten auf, da die Antriebskraft für ein Lösungsmittel, den Ionomerfeststoff zu durchdringen, von dem mit dem Wasserstoffkation-/Sulfonatanionenpaar verbundenen Osmosedruck herrührt. Diese Antriebskraft fällt weg, wenn die Ionen in niedrigdielektrischen Lösungsmitteln zu einem (ungeladenen) freien Säurezustand kondensieren.

[0028] Eine Behandlung wie diese belässt den ionomerbeschichteten Katalysator während der nachfolgenden Aufbringung auf das poröse Substrat der Diffusionsschichten **50** und **60** intakt. Im Anschluss daran kann das zweite Katalysatorfarbengemisch auf das poröse Substrat **140A** aufgetragen werden, wobei die relative Unmischbarkeit des Ionomer-/Katalysatorgemischs in dem flüssigen Lösungsmittel dazu beiträgt, auch in Situationen, in denen das Fluid unter die Oberfläche des porösen Substrats eindringt, das Gemisch an oder nahe bei der Oberfläche zu halten. Gemäß einer zweiten Art **130B** kann das behandelte, gefriergetrocknete, von Ionomer bedeckte Katalysatorpulver getempert werden, um die Ionomerketten an der Katalysatoroberfläche physikalisch zu vernetzen.

[0029] Gemäß einer besonderen Ausführungsform kann dieses Tempern bei Temperaturen zwischen 120°C und 220°C während variabler Zeitspannen erfolgen. Im Anschluss daran kann das getemperte Ionomer-/Katalysatorgemisch derart platziert werden **140B** (etwa durch pulverbasierte Zerstreuung oder dergleichen), dass es das poröse Substrat der Diffusionsschichten **50** und **60** beschichtet. Gemäß einer dritten Art **130C** kann das behandelte, gefriergetrocknete von Ionomer bedeckte Katalysatorpulver zunächst zerstreut oder sonst wie auf dem porösen Substrat platziert und anschließend getempert werden **140C**; dadurch wird bewirkt, dass das Pulver in anhaftender Weise auf der Oberfläche der Diffusionsschichten **50** und **60** ausgehärtet wird. Im Anschluss daran erfolgt in einem weiteren Schritt **150** die Anbringung des porösen Substrats der Diffusionsschichten **50** und **60**, das nunmehr das Ionomer-/Katalysatorgemisch trägt, welches in geeigneter Weise auf

den Katalysatorbereich der benachbarten Oberflächen zwischen den Substraten und einer daran angrenzenden Protonenaustauschmembran **10** tiefenbegrenzt ausgebildet ist.

[0030] Somit verlangen die weiter oben erwähnten und in **Fig. 3** mit dem Suffix "A" gezeigten Prozessschritte ein Dispergieren des Ionomer-/Katalysatorgemischs in einem hydrophoben Lösungsmittel, wie beispielsweise nBuOAc, wohingegen jene, die mit dem Suffix "B" gekennzeichnet sind, das Katalysator-/Ionomergemisch – anstelle der Verwendung von nBuOAc – einem oder mehreren Tempersritten **130B** unterwerfen; dieser letztere Ansatz verringert die Auflösung des Ionomers in Standard-Lösungsmittelsystemen, wie beispielsweise Wasser-, Wasser/Ethanol- oder Wasser/Propanol-Lösungsmittelsystemen, wodurch es ermöglicht wird, dass sich das PFSA-Backbone zu kristallinen Domänen ausrichtet, die (unter trockenen Bedingungen) erst bei 230°C zu schmelzen beginnen. Da diese kristallinen Domänen im Großen und Ganzen das hydrophobe Backbone des PFSA-Polymers umfassen, werden sie auch in dem normalerweise hydrophilen Alkohol/Wasser-Lösungsmittel nicht leicht wieder aufgelöst. Durch das Tempern **130B** wird außerdem die Ionomerdispersion auf der Oberfläche der entsprechenden Katalysatorschicht **20, 30** verbessert. Das Tempern **130B** dient somit zweierlei Zwecken: (1) es wird ein besserer Kontaktbereich zwischen dem Elektrokatalysator und dem Ionomer geschaffen, und (2) es wird das Ionomer in einem Wasser/Alkohol-Lösungsmittel unlöslich gemacht, so dass die Ionomer-/Elektrokatalysatorpartikel in dem zweiten Lösungsmittelsystem ihren kolloidalen Charakter beibehalten.

[0031] Nach dem Tempern **130B** wird das getemperte Ionomer-/Katalysatorgemisch in einem herkömmlichen Standard-Wasser/Alkohol-Lösungsmittelsystem dispergiert, und zwar im Hinblick auf dessen Platzierung auf dem jeweils porösen Substrat der Anodendifusionsschicht **50** oder der Kathodendifusionsschicht **60**; ein solches Merkmal ist wertvoll für den gegenwärtigen Nassbeschichtungsansatz. Während die Herstellbarkeit durch die Hinzunahme des Tempers **130B** zusammen mit einem einfacheren zweiten Lösungsmittelsystem, wie etwa dem Alkohol/Wasser-System, verbessert werden kann, ist es auch möglich, durch die Auswahl eines höhergradig hydrophoben Lösungsmittels, wie etwa n-Butylacetat/n-Propanol, das Tempern **130B** zu vermeiden.

[0032] Im Hinblick auf eine in **Fig. 3** mit dem Suffix "C" gezeigte, dritte Prozesssequenz wird die zweite Ionomer-/Katalysatorfarbe wie in Suffix "A" gezeigt dispergiert und aufgetragen, es wird jedoch noch ein Tempersschritt hinzugefügt, um nach dem letzten Lösungsmittelrocknungsprozess das Ionomer in der Elektroden-schicht physikalisch zu vernetzen. Dadurch wird dann das aufgetragene Ionomer während des Betriebs der Brennstoffzelle an Ort und Stelle fixiert.

[0033] Die Lösungsmittelzusammensetzung für die zweite Tinte ist auf einen engen Dielektrizitätskonstantenbereich beschränkt. Tabelle 1 zeigt die berechnete Dielektrizitätskonstante für nBuOAc:nPrOH-Lösungsmittelgemische. Die sich ergebende Elektroden-schicht zeigt mit einem reinen nBuOAc-Lösungsmittel aufgrund des bei dieser unteren Grenze der Dielektrizitätskonstante begrenzten Schwellungsgrads des Ionomer-Bindemittels einen schlechten Zusammenhalt. Andererseits ist bei einer Zusammensetzung von nBuOAc:nPrOH: :7:3% (w/w) Lösungsmittel, was die obere Grenze der Dielektrizitätskonstante darstellt, ein in das untere poröse Gasdiffusionsmedium hinein erfolgreicher Ionomerverlust zu beobachten. Folglich wird die Katalysator-/Ionomerpartikelfarbe typischerweise mit 10–20% nPrOH in nBuOAc beschichtet, um eine berechnete Dielektrizitätskonstante in dem Lösungsmittelgemisch von zwischen 5 und 10 zu erzielen.

EtOH	H ₂ O	nPrOH	nBuOAc	berechnete Dielektrizitätskonstante
% (w/w)	% (w/w)	% (w/w)	% (w/w)	
0	1	0	0	78,54
0	0	1	0	20,10
0	0	0	1	5,00
0	0	1	9	6,66

0	0	2	8	8,29
0	0	3	7	9,88

TABELLE 1

[0034] Durch den vorliegenden Ansatz bleiben die Großserienproduktionsattribute eines CCDM-basierten Verfahrens erhalten, während die mit der herkömmlichen Tintenbildung und -platzierung verbundenen Probleme vermieden werden, insbesondere was den nur in geringem Ausmaß bis gar nicht vorhandenen Ionomerverlust in die porösen Gasdiffusionsschichten **50** und **60** hinein betrifft. Somit läuft der erfindungsgemäße Prozess darauf hinaus, den Großteil (wenn nicht sogar die Gesamtheit) der 50% an Ionomer-/Katalysatorgemisch, die ansonsten im Zuge der Elektrodenbeschichtungen durch einen herkömmlichen CCDM-Prozess schwerkraftbedingt von dem katalytisch aktiven Grenzflächenbereich in die MEA **40** hinein verlorengehen, einzusparen. Gemäß einer Form beträgt die Dickenobergrenze des Gemischs aus Ionomer und Elektrokatalysator, welches den Bereich zwischen der Membran **10** und den Gasdiffusionsschichten **50** und **60** einnimmt, ungefähr 20 Mikron; ist die Dicke bedeutend größer, so führt dies zu erhöhten Widerständen beim Protonen- und Gastransport. Zusätzlich zu Kosteneinsparungen durch die Verringerung des Ionomerverlusts und zu der Ausbildung eines präziseren, wiederholbareren Ionomerprofils entlang der Dicke der Elektrode entfällt durch den erfindungsgemäßen Prozess auch die Notwendigkeit einer Nachoptimierung in Situationen, in denen unterschiedliche Beschichtungsverfahren, Beschichtungsgeschwindigkeiten, Trocknungsprofile oder dergleichen zum Einsatz kommen. Darüber hinaus erlaubt dieses präzisere Ionomerprofil die Ausbildung von Verbundbeschichtungen unter Verwendung zahlreicher ionomerbeschichteter Katalysatorschichten, von denen eine jede in maßgeschneiderter Weise unterschiedlichen Anforderungen betreffend den Ionomergehalt gerecht wird. Eine Verbundbeschichtung kann zahlreiche solcher Schichten umfassen, um ein unterschiedliches (beispielsweise abgestuftes) Ionomerprofil über die Dicke der Anoden- oder Kathodendiffusionsschichten **50**, **60** hinweg, die gemeinsam mit der Protonenaustauschmembran **10** zur Ausbildung der MEA **40** verwendet werden, zu definieren. Der vorliegende Ansatz ist weiterhin insofern von Nutzen, als dadurch der Fertigungskomfort begünstigt wird, da der ionomerbeschichtete Katalysator auch für längere Zeitspannen ohne Aggregatbildung gelagert werden kann, wodurch eine On-Demand-Nutzung erleichtert wird. Bezeichnenderweise lässt sich mit einem kolloidalen Ionomer-/Katalysatorgemisch das I/C-Profil in der Elektrodenschicht maßgeschneidert anpassen. Beispielsweise wäre bevorzugterweise ein höheres I/C-Verhältnis an der Membrangrenzfläche wünschenswert, um einen besseren Protonentransport zu unterstützen, während bevorzugterweise ein geringeres I/C-Verhältnis an der Diffusionsmediengrenzfläche wünschenswert wäre, um einen besseren Gastransport zu unterstützen. Gemäß einer Form ist dabei, je nach Katalysatorart und Elektrodendicke, ein Gradient von 10%–50% wünschenswert.

[0035] In Fig. 4 ist das TEM-Bild eines durch das erfindungsgemäße Verfahren vorbereiteten, ionomerbeschichteten Katalysators gezeigt. Das TEM-Bild zeigt im Wesentlichen gleichförmige Platinpartikel **200**, die auf einem Kohlenstoffträger **210** verteilt sind und ein dünnes, gleichförmiges Ionomer **220** aufweisen, mit welchem die Oberfläche der Partikel **200** beschichtet ist.

[0036] In Fig. 5 ist ein normalisiertes I/C-Verhältnis für relative Gewichtsprozent-Beladungen (% (w/w)) für zwei in der Elektrokatalysatorschicht gemessene Tintenbestandteile für gleichermaßen eine herkömmliche CCDM-Elektrode und eine gemäß einem Aspekt der vorliegenden Erfindung gefertigte Elektrode in Gegenüberstellung zu dem I/C-Verhältnis dargestellt, welches für die Elektrokatalysator-tinte zur Vorbereitung der Elektrodenbeschichtungen verwendet wird. Die energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) wurde als qualitatives Werkzeug zur annähernden Erfassung der in der Elektrokatalysatorschicht vorhandenen Ionomermenge verwendet. Für den herkömmlichen CCDM-Prozess läuft das I/C-Verhältnis aus der Tinte nicht auf ein korrespondierendes, in der Elektrokatalysatorschicht messbar vorhandenes I/C-Verhältnis hinaus, was auf einen Verlust von restlichem Ionomer über Absorption in das poröse Gasdiffusionsmedium hinein schließen lässt. Gemäß den in der Figur dargestellten Daten gelangen bei dem herkömmlichen Ansatz nur ungefähr 40% des Ionomers aus der Ausgangstinte schlussendlich in die Katalysatorschicht. Im Gegensatz dazu bleiben im Fall von Elektroden, die gemäß dem hier offenbarten Prozess vorbereitet wurden, nahezu 90% des für die Tinte verwendeten I/C-Verhältnisses in der Elektrokatalysatorschicht erhalten. Dies führt zu einer erhöhten Nutzung von Ionomeren sowie zu einem reproduzierbaren Prozess zur Herstellung von Elektrodenbeschichtungen.

[0037] In Fig. 6 ist die Polarisationskennlinie von MEAs mit einer 0,4 mg Pt/cm² aufweisenden Kathodenelektrode gezeigt. Die Kontrolltinte für eine nach herkömmlichem Verfahren vorbereitete Elektrode mit katalysatorbeschichtetem Diffusionsmedium (bezeichnet als "CCDM – Stand der Technik") verwendet ein I/C-Verhältnis

von über 1,8% (w/w). Für den in der vorliegenden Offenbarung beschriebenen, erfindungsgemäßen Prozess liegt das I/C-Verhältnis bei unter 0,95. Wie gezeigt, lässt sich kein Unterschied im Betriebsverhalten zwischen MEAs, die mit dem herkömmlichen Prozess gefertigt sind, und dem erfindungsgemäßen Prozess beobachten. Somit verwendet der erfindungsgemäße Ansatz weniger Ionomer in der Elektrode. Wichtiger noch, er führt zu einem robusten, reproduzierbaren Prozess mit den verschiedenen weiter oben erwähnten Vorteilen. Gemäß der vorliegenden Figur ist das Betriebsverhalten der Kathode für die Elektrode gleichwertig, obwohl ein viel geringeres I/C-Verhältnis zu der anfänglichen Tinte hinzugefügt wurde; dies wird einem verringerten Eindringen des PFSA-Polymers von der aufgetragenen Elektrodentinte in die mikroporöse Schicht (MPL) hinein zugeschrieben, wie dies in dem EPMA-Diagramm aus Fig. 2 gezeigt ist.

[0038] Es sind zwar hier zu Zwecken der Veranschaulichung der Erfindung bestimmte repräsentative Ausführungsformen und Details gezeigt worden, für den Fachmann ist jedoch offensichtlich, dass verschiedene Änderungen daran vorgenommen werden können, ohne dass dadurch von dem Umfang der Erfindung abgewichen wird, welcher in den beigefügten Patentansprüchen definiert ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Membranelektrodenanordnung für eine Brennstoffzelle, wobei das Verfahren umfasst, dass:

ein Ionomer und ein Elektrokatalysator zusammen mit einem ersten Lösungsmittel kombiniert werden, um eine erste Katalysator-tinte zu schaffen, und anschließend das erste Lösungsmittel aus der ersten Katalysator-tinte entfernt wird, um einen getrockneten, ionomerbeschichteten Elektrokatalysator zu schaffen; der ionomerbeschichtete Elektrokatalysator derart behandelt wird, dass bei einer nachfolgenden Platzierung desselben auf einem porösen Substrat der ionomerbeschichtete Elektrokatalysator vorzugsweise auf dieses adsorbiert anstatt in dieses hinein absorbiert wird; zumindest eine Schicht des behandelten, ionomerbeschichteten Elektrokatalysators auf das poröse Substrat aufgebracht wird; und das poröse Substrat mit dem behandelten, ionomerbeschichteten Elektrokatalysator derart auf gegenüberliegenden Seiten einer protonenleitenden Membran platziert wird, dass die Membranelektrodenanordnung dadurch definiert ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das erste Lösungsmittel eine Kombination aus Wasser und Alkohol umfasst.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Entfernen des ersten Lösungsmittels durch Gefriertrocknen erfolgt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das poröse Substrat ein Gasdiffusionsmedium umfasst.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei das Behandeln umfasst, dass der ionomerbeschichtete Elektrokatalysator in ein zweites Lösungsmittel gegeben wird, um eine zweite Katalysator-tinte zu schaffen.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei der ionomerbeschichtete Elektrokatalysator in dem zweiten Lösungsmittel im Wesentlichen unlöslich ist.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das zweite Lösungsmittel Butylacetat umfasst.

8. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das zweite Lösungsmittel eine Dielektrizitätskonstante von zwischen ungefähr 5 und ungefähr 15 besitzt, so dass eine erneute Auflösung des darin enthaltenen ionomerbeschichteten Elektrokatalysators vermieden wird, dieser aber dennoch eine elektrostatische Stabilisierung unterstützt.

9. Verfahren nach Anspruch 5, welches weiterhin umfasst, dass zumindest ein Teil des zweiten Lösungsmittels aus der zweiten Katalysator-tinte entfernt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 4, wobei das Behandeln umfasst, dass der ionomerbeschichtete Elektrokatalysator vor dessen Aufbringung auf das poröse Substrat getempert wird.

Es folgen 4 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

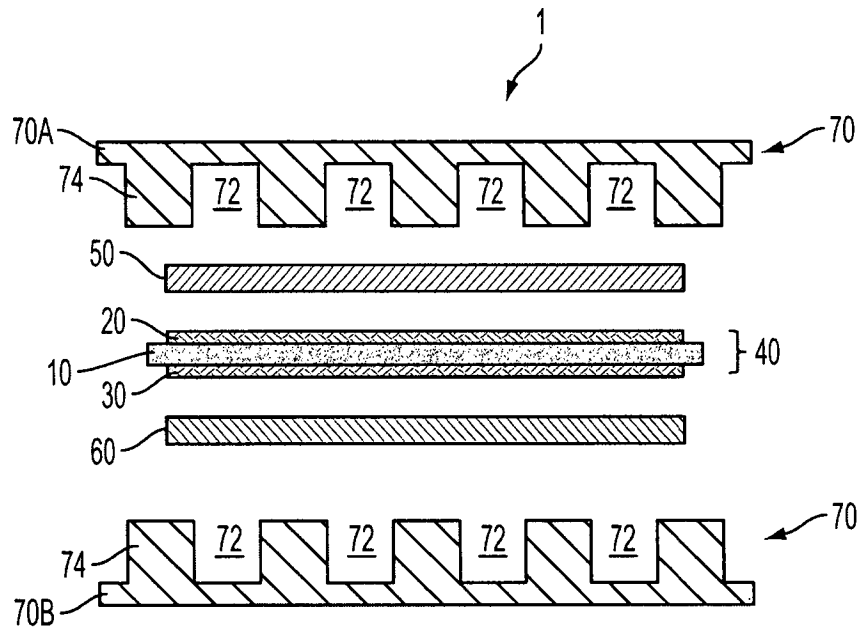


FIG. 1

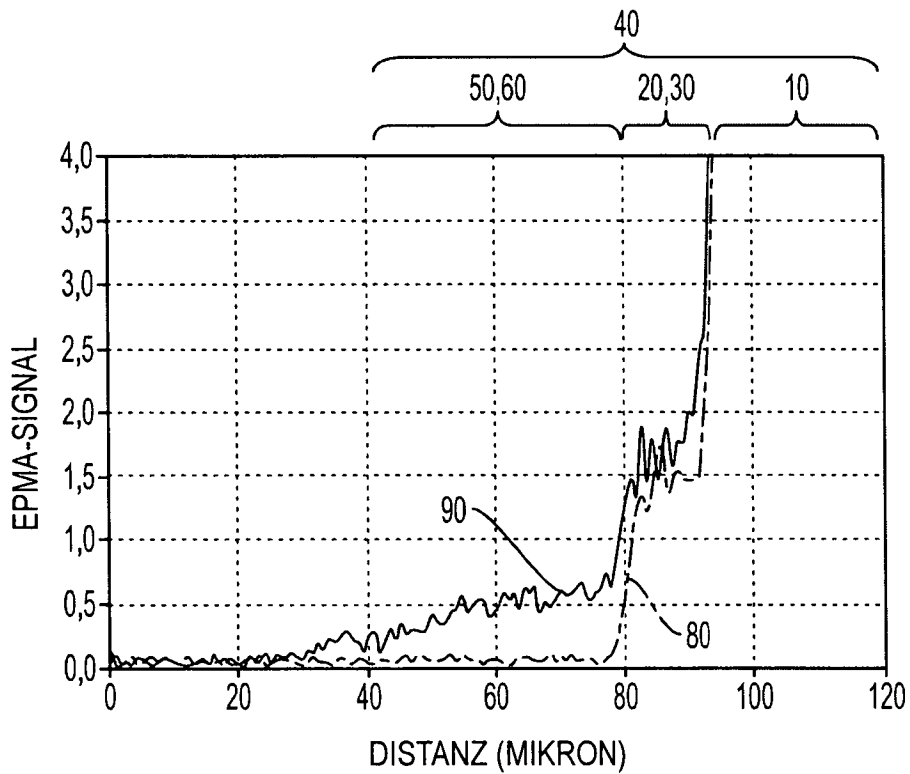


FIG. 2

(STAND DER TECHNIK)

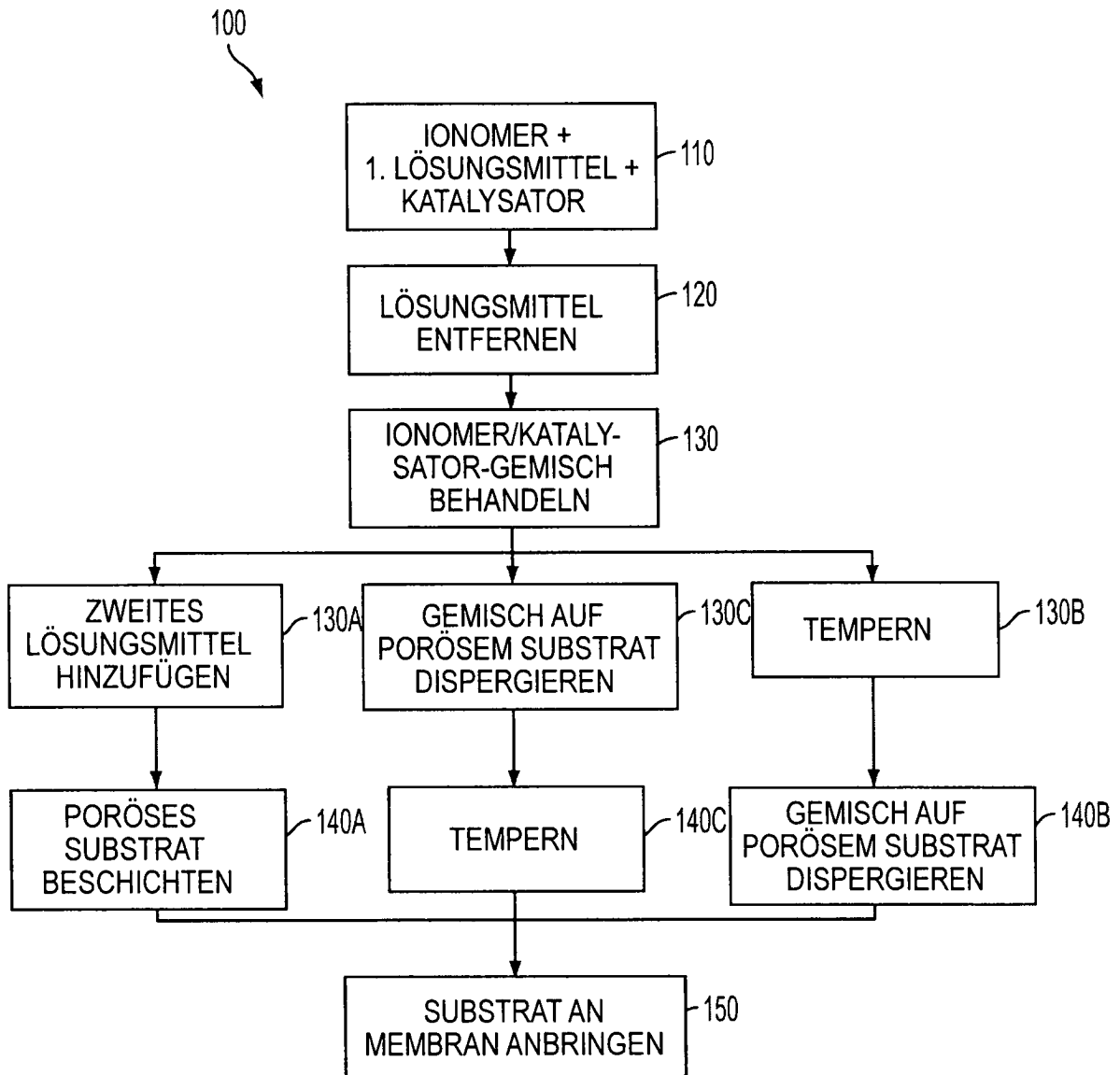


FIG. 3

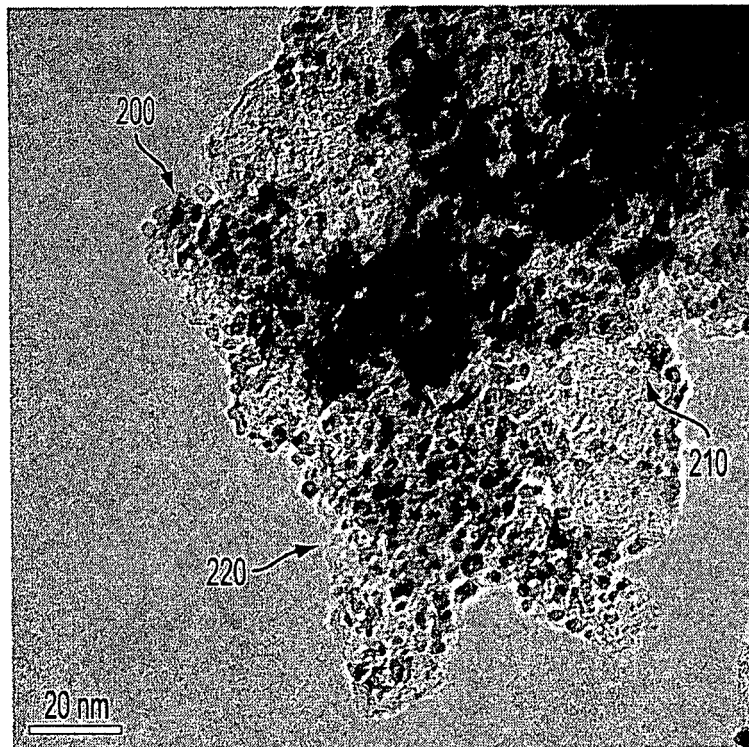


FIG. 4

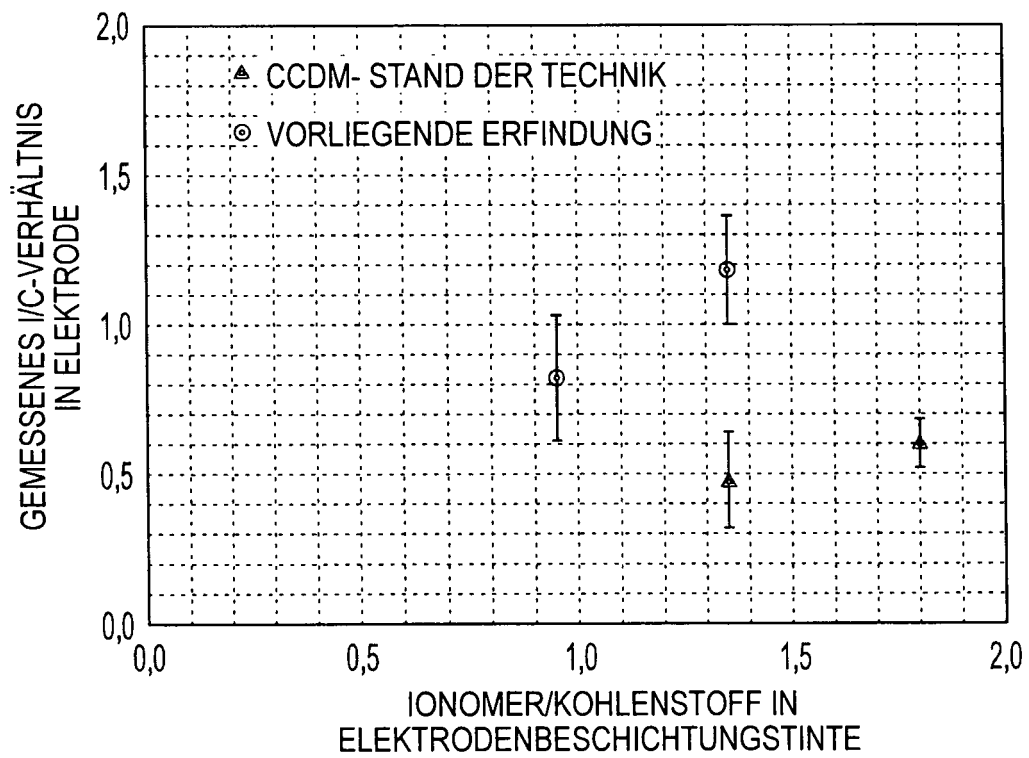


FIG. 5

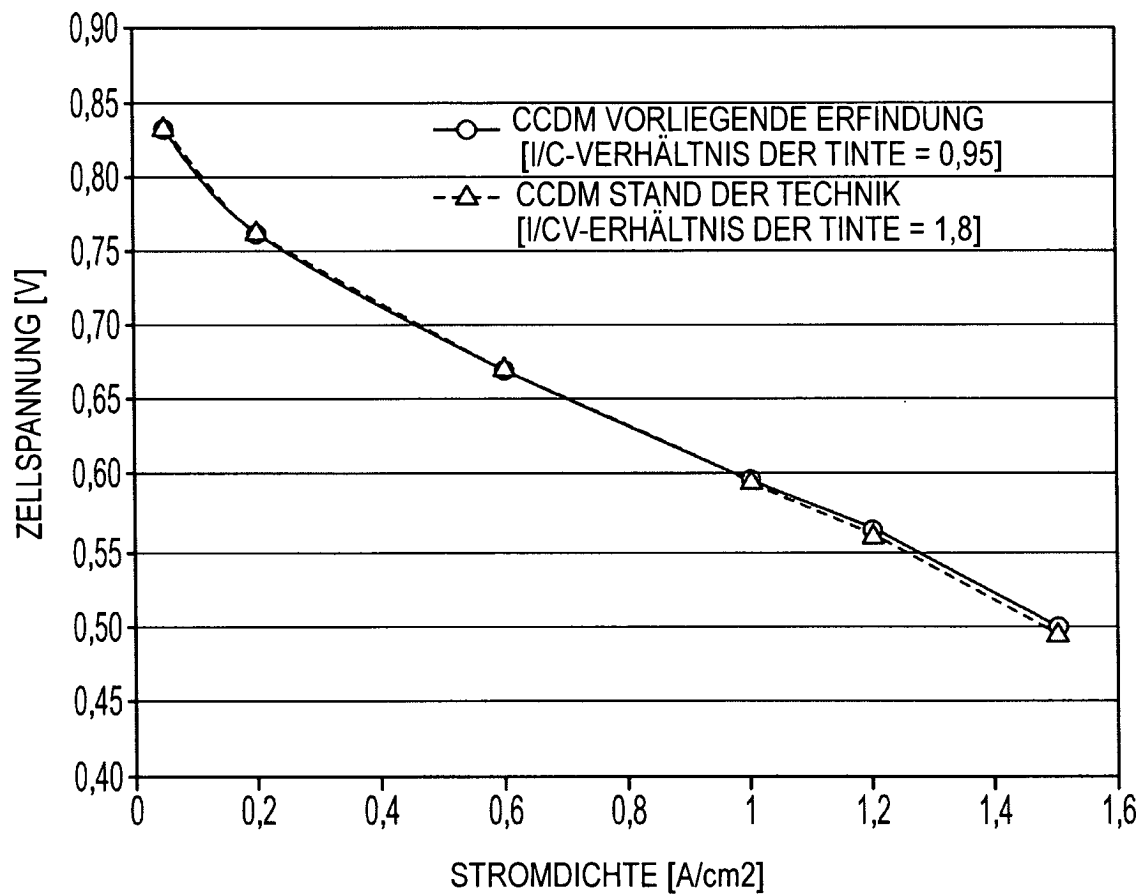


FIG. 6