



(10) **DE 10 2011 102 230 A1** 2011.12.15

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2011 102 230.2**

(22) Anmeldetag: **23.05.2011**

(43) Offenlegungstag: **15.12.2011**

(51) Int Cl.: **H01M 4/88** (2011.01)

(30) Unionspriorität:

12/788,915 **27.05.2010** **US**

(71) Anmelder:

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

(74) Vertreter:

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

(72) Erfinder:

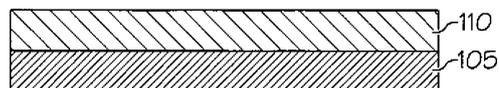
Ji, Chunxin, Penfield, N.Y., US; Dioguardi,
Matthew, Rochester, N.Y., US; Bhargava, Sumeet,
Rochester, N.Y., US

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Nanostrukturierte dünne Katalysatorschichten enthaltende Elektrode und Verfahren zum Herstellen derselben**

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zum Herstellen einer Elektrode bereitgestellt. Das Verfahren umfasst das Bereitstellen einer Elektrokatalysator-Abziehlage, welche ein tragendes Substrat mit einer nanostrukturierten dünnen Katalysatorschicht darauf umfasst, das Bereitstellen eines Transfersubstrats mit einer benachbarten Klebstoffschicht, das Befestigen der nanostrukturierten dünnen Katalysatorschicht benachbart zu der Klebstoffschicht, um eine Verbundwerkstoffstruktur auszubilden, das Entfernen des tragenden Substrats von der Verbundwerkstoffstruktur und das Entfernen des Transfersubstrats von der Verbundwerkstoffstruktur, um den allein stehenden nanostrukturierten dünnen Katalysatorfilm auszubilden, welcher die Klebstoffschicht mit der nanostrukturierten dünnen Katalysatorschicht darauf befestigt enthält. Ein allein stehender nanostrukturiertes dünner Katalysatorfilm und Verfahren zum Herstellen von Elektroden mit den allein stehenden nanostrukturierten Katalysatorfilm werden ebenfalls beschrieben.



Beschreibung

AUSFÜHRUNGEN ZU VERWANDTEN FALLEN

[0001] Die vorliegende Patentanmeldung ist mit der US-Patentanmeldung mit der Anmeldenummer 12/465,913, welche am 14. Mai 2009 mit dem Titel NANOSTRUKTURIERTE DÜNNE KATALYSATORSCHICHTEN ENTHALTENDE ELEKTRODE UND VERFAHREN ZUM HERSTELLEN DERSELBEN eingereicht worden ist, mit der US-Patentanmeldung mit der Anmeldenummer 12/718,330, welche am 5. März 2010 mit dem Titel HERSTELLEN VON ELEKTRODEN MIT MEHREREN NANOSTRUKTURIERTEN DÜNNEN KATALYSATORSCHICHTEN eingereicht worden ist, mit der US-Patentanmeldung mit der Anmeldenummer 12/718,306, welche am 5. März 2010 mit dem Titel HERSTELLEN VON MIT KATALYSATOR BESCHICHTETEN DIFFUSIONSMEDIENSCHICHTEN ENTHALTEND NANOSTRUKTURIERTE DÜNNE KATALYSATORSCHICHTEN eingereicht worden ist, und mit der US-Patentanmeldung mit der Anmeldenummer 12/701,095, welche am 5. Februar 2010 mit dem Titel HERSTELLEN VON NANOSTRUKTURIERTEN DÜNNEN KATALYSATORSCHICHTEN eingereicht worden ist, deren aller Inhalt hiermit durch Referenz eingeführt wird, verwandt.

GEBIET DER ERFINDUNG

[0002] Die vorliegende Erfindung betrifft allgemein Elektroden für Brennstoffzellen und im Speziellen Elektroden, welche nanostrukturierte dünne Katalysatorschichten enthalten, sowie Verfahren zum Herstellen derselben.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0003] Elektrochemische Umwandlungszellen, welche herkömmlicherweise als Brennstoffzellen bezeichnet werden, erzeugen durch Verarbeiten von Reaktanden, wie beispielsweise durch die Oxidation und die Reduktion von Wasserstoff und Sauerstoff elektrische Energie. Eine typische Polymer-elektrolytbrennstoffzelle umfasst eine Polymermembran (beispielsweise eine Protonenaustauschmembran (PEM)) mit Katalysatorschichten auf beiden Seiten davon. Die mit Katalysator beschichtete PEM ist zwischen einem Paar von Gasdiffusionsmedienschichten angeordnet und außerhalb der Gasdiffusionsmedienschichten sind eine Kathodenplatte sowie eine Anodenplatte platziert. Die Komponenten sind komprimiert, um die Brennstoffzelle auszubilden.

[0004] Die derzeit weithin eingesetzten Brennstoffzellenelektrokatalysatoren sind auf Kohlenstoffträgern getragene Platinnanopartikel. Abhängig von den Katalysatoren und der Beladung weisen die mit auf Kohlenstoff getragenen Platinkatalysatoren

hergestellten Elektroden normalerweise eine Dicke von mehreren Mikrometern bis ungefähr 10 oder 20 Mikrometern auf, wobei die Porositäten zwischen 30% und 80% variieren. Einer der Nachteile dieser auf Kohlenstoff getragenen Katalysatoren ist die schlechte Korrosionsbeständigkeit des Kohlenstoffs unter bestimmten Brennstoffzellenbetriebsbedingungen, was zu einer schnellen Abnahme in der Leistungsfähigkeit führt.

[0005] Die Katalysatorschichten können aus nanostrukturierten dünnen Trägermaterialien hergestellt sein. Die nanostrukturierten dünnen Trägermaterialien weisen Partikel oder dünne Filme aus Katalysator darauf auf. Die dünnen nanostrukturierten Katalysatorschichten können unter Verwendung von gut bekannten Verfahren hergestellt werden. Ein Beispiel für ein Verfahren zum Herstellen von nanostrukturierten dünnen Katalysatorschichten wird in den US-Patenten mit den Nummern 4,812,352; 4,940,854; 5,039,561; 5,175,030; 5,238,729; 5,336,558; 5,338,430; 5,674,592; 5,879,827; 5,879,828; 6,482,763; 6,770,337 und 7,419,741 sowie in den US-Patentoffenlegungsschriften mit den Nummern 2007/0059452, 2007/0059573, 2007/0082256, 2007/0082814, 2008/0020261, 2008/0020923, 2008/0143061 und 2008/0145712, welche hiermit durch Referenz eingeführt werden, beschrieben. Das Grundverfahren umfasst das Abscheiden eines Materials auf einem Substrat, wie beispielsweise auf Polyimid, sowie das Glühen des abgeschiedenen Materials, um eine Schicht aus nanostrukturierten Trägerelementen, welche als Whisker bekannt sind, auszubilden. Ein Beispiel für ein Material, welches eingesetzt werden kann, um die nanostrukturierten Trägerelemente auszubilden, ist "Perylenrot" (N,N'-Di(3,5-xylyl)perylene-3,4,9,10-bis-dicarboximid (kommerziell erhältlich unter dem Handelsnamen "C. I. PIGMENT ROT 149" von der American Hoechst Corp. in Somerset, N. J.). Dann wird ein Katalysatormaterial auf der Oberfläche der nanostrukturierten Trägerelemente abgeschieden, um eine Katalysatorschicht aus einem nanostrukturierten dünnen Film (NSTF), welcher von 3M erhältlich ist, auszubilden.

[0006] Die nanostrukturierten dünnen Katalysatorschichten können direkt auf eine Protonenaustauschmembran, wie beispielsweise auf eine Nafion®-Membran, beispielsweise unter Verwendung eines Heißpresslaminierungsverfahrens, überführt werden. Dann wird das Polyimidsubstrat abgeschält, was die Schicht aus Whiskern auf der Membran haftend zurücklässt.

[0007] Es ist gezeigt worden, dass diese Arten von dünnen nanostrukturierten Katalysatorschichten hohe katalytische Aktivitäten aufweisen, welche dazu hilfreich sind, die Platinnutzung in Brennstoffzellenstapeln zu verringern. Am wichtigsten ist, dass,

weil die Trägerschicht nicht, wie in den herkömmlichen Platinkatalysatoren für Brennstoffzellenanwendungen, aus Kohlenstoff hergestellt ist, die nanostrukturierten dünnen Katalysatorschichten unter den besonderen Brennstoffzellenbetriebsbedingungen gegenüber Korrosion resistenter sind und diese folglich die Lebensdauer der Brennstoffzellen verbessern.

[0008] Nachdem das Glühverfahren beendet ist, verbleibt allerdings eine dünne Schicht aus restlichem, nicht kristallisiertem Perylenrot auf/nahe der Oberfläche des Polyimidsubstrats zurück. Wenn die Whisker zu der PEM überführt worden sind und das Polyimidsubstrat abgeschält worden ist, wird daher die Oberfläche der Whisker, welche dem Polyimidsubstrat benachbart war, freigelegt und diese wird die Oberfläche des Membranelektrodenaufbaus (MEA), welcher zwischen den Gasdiffusionsmedien angeordnet ist. Folglich wird die Stützschiicht aus dem restlichen nicht kristallisierten Perylenrot, welche ursprünglich zu dem Polyimidsubstrat benachbart war, freigelegt. Dies kann für den Brennstoffzellenbetrieb nachteilig sein, weil dies den Wasser- und Gastransfer in die Elektrode hinein und aus der Elektrode heraus blockieren kann.

[0009] Des Weiteren weist ein aus dieser Art von Whisker-Katalysatorschicht hergestellter MEA einen engen Bereich von Betriebsbedingungen auf (d. h. dieser darf nicht zu trocken oder zu nass sein), um eine gute Leistung zu erreichen. Wenn die Brennstoffzelle unter nassen Bedingungen betrieben wird, kann die dünne Whisker-Schicht, welche weniger als 1 µm dick ist, keine ausreichende Speicherkapazität für das Produktwasser aufweisen, was zu einem Fluten führt. Es wird erachtet, dass unter trockenen Bedingungen aufgrund der schlechten Protonentransfereigenschaften nicht alle Teile der Whisker genutzt werden, um die Reaktion zu katalysieren.

[0010] Neben dem zuvor beschriebenen NSTF-Whisker-Katalysator gibt es andere gleichmäßig dispergierte (oder mit einem gewünschten Muster dispergierte) nanostrukturierte Katalysatormaterialien, welche auf einem Substrat präpariert sind. Beispielsweise könnten ausgerichtete Kohlenstoff-Nanoröhrchen, ausgerichtete Kohlenstoff-Nanofasern oder -Nanopartikel und dergleichen auf Silizium oder auf andere Substrate gewachsen werden. Dann werden auf die nanostrukturierten Materialien Katalysatormaterialien abgeschieden. Elektrokatalysator-Abziehlagen, welche solche Materialien enthalten, werden beispielsweise von Hatanaka et al., PEFC Electrodes Based on Vertically Oriented Carbon Nanotubes, 210th ECS Meeting, Abstract #549 (2006); von Sun et al., Ultrafine Platinum Nanoparticles Uniformly Dispersed on Arrayed CNx Nanotubes with High Electrochemical Activity, Chem. Mater. 2005, 17, 3749–3753; von Warren et al., Ordered Mesoporous Mate-

rials from Metal Nanoparticle-block Copolymer Self-Assembly, Science Bd. 320, 1748–1752 (27. Juni 2008) beschrieben.

[0011] Daher besteht ein Bedarf zum Verarbeiten und Herstellen einer Elektrode, welche verschiedene Arten von nanostrukturierten dünnen Katalysatorschichten enthält, welche eine gute Leistung über einen breiten Bereich von Betriebsbedingungen liefern kann.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0012] Gemäß einer Ausführungsform wird ein Verfahren zum Herstellen einer Elektrode bereitgestellt. Dieses Verfahren umfasst das Bereitstellen einer Elektrokatalysator-Abziehlage, welche ein tragendes Substrat mit einer nanostrukturierten dünnen Katalysatorschicht daran enthält; das Bereitstellen eines Transfersubstrats mit einer benachbarten Klebstoffschicht; das Befestigen der nanostrukturierten dünnen Katalysatorschicht benachbart zu der Klebstoffschicht, um eine Verbundwerkstoffstruktur auszubilden; das Entfernen des tragenden Substrats von der Verbundwerkstoffstruktur sowie das Entfernen des Transfersubstrats von der Verbundwerkstoffstruktur, um den allein stehenden nanostrukturierten dünnen Katalysatorfilm auszubilden, welcher die darauf befestigten Klebstoffschicht mit der nanostrukturierten dünnen Katalysatorschicht umfasst.

[0013] In einer anderen Ausführungsform wird ein allein stehender nanostrukturierter dünner Katalysatorfilm bereitgestellt. Der allein stehende nanostrukturierte dünne Katalysatorfilm enthält eine Klebstoffschicht sowie eine nanostrukturierte dünne Katalysatorschicht, welche an der Klebstoffschicht befestigt ist.

[0014] In einer anderen Ausführungsform werden auch Verfahren zum Herstellen von Elektroden mit den allein stehenden nanostrukturierten dünnen Katalysatorfilmen bereitgestellt. Es werden Verfahren zum Herstellen von mit Katalysator beschichteten Diffusionsmedien und von mit Katalysator beschichteten Membranen beschrieben sowie Verfahren zum Herstellen von Elektrodentinten.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0015] Die nachfolgende detaillierte Beschreibung von spezifischen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung kann am besten verstanden werden, wenn diese in Begleitung mit den nachfolgenden Zeichnungen gelesen wird, worin gleiche Strukturen mit den gleichen Bezugszeichen versehen sind, wobei verschiedene Komponenten der Zeichnungen nicht notwendigerweise maßstabsgetreu sind, und in denen:

[0016] Die **Fig. 1A–D** eine illustrative Darstellung eines allgemeinen Verfahrens zum Herstellen eines allein stehenden nanostrukturierten dünnen Katalysatorfilms nach einer oder mehreren Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind.

[0017] Die **Fig. 2A–B** SEM-Bilder des Querschnitts eines allein stehenden nanostrukturierten dünnen Katalysatorfilms sind.

[0018] Die **Fig. 3A–C** eine illustrative Darstellung eines Verfahrens zum Herstellen einer Elektroden-Abziehlage unter Verwendung von einem allein stehenden nanostrukturierten dünnen Katalysatorfilm nach einer oder mehreren Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind.

[0019] Die **Fig. 4A–C** eine illustrative Darstellung eines anderen Verfahrens zum Herstellen einer Elektroden-Abziehlage unter Verwendung eines allein stehenden nanostrukturierten dünnen Katalysatorfilms nach einer oder mehreren Ausführungsformen gemäß der vorliegenden Erfindung sind.

[0020] Die **Fig. 5A–B** illustrative Darstellungen einer Elektroden-Abziehlage mit mehreren nanostrukturierten dünnen Katalysatorschichten hergestellt unter Verwendung von allein stehenden nanostrukturierten dünnen Katalysatorfilmen nach einer oder mehreren Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind.

[0021] Die **Fig. 6A–C** eine illustrative Darstellung eines Verfahrens zum Herstellen eines mit Katalysator beschichteten Diffusionsmediums unter Verwendung eines allein stehenden nanostrukturierten dünnen Katalysatorfilms nach einer oder mehreren Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind.

[0022] Die **Fig. 7A–C** eine illustrative Darstellung eines anderen Verfahrens zum Herstellen eines mit Katalysator beschichteten Diffusionsmediums unter Verwendung eines allein stehenden nanostrukturierten dünnen Katalysatorfilms nach einer oder mehreren Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind.

[0023] Die **Fig. 8A–B** SEM-Bilder des Querschnitts einer nanostrukturierten dünnen Katalysatorschicht auf einem MPL nach dem Entfernen der Klebstoffschicht zeigen.

[0024] Die **Fig. 9** ein Graph ist, welcher die Brennstoffzellenleistung von mit Katalysator beschichteten Diffusionsmedien, welche in der **Fig. 8** gezeigt sind und unter Verwendung eines allein stehenden nanostrukturierten dünnen Katalysatorfilms ($0,15 \text{ mg Pt/cm}^2$) hergestellt worden sind, zeigt.

[0025] Die **Fig. 10A–B** sind illustrative Darstellungen von mit Katalysator beschichteten Diffusionsmedien mit mehreren nanostrukturierten dünnen Katalysatorschichten hergestellt unter Verwendung von allein stehenden nanostrukturierten dünnen Katalysatorfilmen nach einer oder mehreren Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG

[0026] Die vorliegende Erfindung stellt Verfahren zum Transferieren einer nanostrukturierten dünnen Katalysatorschicht von einem tragenden Substrat auf ein Transfersubstrat, welches mit einem Klebstoff beschichtet ist, bereit. Das tragende Substrat kann das Substrat sein, auf dem die nanostrukturierte dünne Katalysatorschicht gewachsen wurde oder auf dem diese getragen ist. Das Transfersubstrat, auf welches die nanostrukturierte dünne Katalysatorschicht transferiert werden wird, ist mit einer dünnen Klebstoffschicht vorbeschichtet. Die Klebstoffschicht mit der nanostrukturierten dünnen Katalysatorschicht wird dann von dem Transfersubstrat abgeschält, wodurch ein allein stehender nanostrukturierter dünner Katalysatorfilm ausgebildet wird. Um die nanostrukturierte dünne Katalysatorschicht von dessen tragenden Substrat auf das Transfersubstrat zu übertragen, muss die Klebkraft der Klebstoffschicht an dem Transfersubstrat größer sein als die der nanostrukturierten dünnen Katalysatorschicht an dem tragenden Substrat. Der allein stehende nanostrukturierte dünne Katalysatorfilm weist eine ausreichende Integrität auf, so dass er gehandhabt und verarbeitet werden kann. Die Katalysatorbeladung (mg/cm^2) des allein stehenden nanostrukturierten dünnen Katalysatorfilms ist im Wesentlichen dieselbe wie die der nanostrukturierten dünnen Katalysatorschicht auf dem tragenden Substrat.

[0027] Der allein stehende nanostrukturierte dünne Katalysatorfilm kann, wie benötigt, weiter verarbeitet werden. Beispielsweise kann der allein stehende nanostrukturierte dünne Katalysatorfilm in einem Lösungsmittel platziert werden, um den Klebstoff zu entfernen und die dünnen nanostrukturierten Katalysatorelemente freizusetzen. Die nanostrukturierten dünnen Katalysatorelemente können dann mit anderen Komponenten redispersiert werden und zu einer Elektrodentinte gemacht werden. In einer anderen Ausführungsform kann der allein stehende nanostrukturierte dünne Katalysatorfilm auf der Seite einer mikroporösen Schicht (MPL) eines Diffusionsmediums (DM) platziert werden und mit einem Lösungsmittel beschichtet werden, um den Klebstoff zu entfernen, um ein mit Katalysator beschichtetes Diffusionsmedium (CCDM) zu bilden. In einer noch weiteren Ausführungsform kann der allein stehende nanostrukturierte dünne Katalysatorfilm auf einem porösen Substrat platziert werden und mit einem Lösungsmittel beschichtet werden, um den Klebstoff zu

entfernen. Die nanostrukturierte dünne Katalysatorschicht wird auf dem porösen Substrat lose aufliegen und diese kann weiter gereinigt und wie gewünscht verarbeitet werden. In einer anderen Ausführungsform können die allein stehenden nanostrukturierten dünnen Katalysatorfilme aufeinander gestapelt werden, um Mehrschichtelektrodenstrukturen auszubilden. In einer noch weiteren Ausführungsform können weitere Schichten auf oder zwischen die nanostrukturierten dünnen Katalysatorschichten abgeschieden werden, welche dann eingesetzt werden können, um CCDM- oder mit Katalysator beschichtete Membranen (CCM) auszubilden. In einer anderen Ausführungsform können weitere Partikel in der Klebstoffschicht enthalten sein. Die Zwischenschichten würden dann ohne die Notwendigkeit eines weiteren Beschichtungsschritts gebildet werden, wenn der Klebstoff entfernt wird.

[0028] Mit benachbart wird im Sinne der vorliegenden Erfindung nächstliegend zu, aber nicht notwendigerweise direkt nächstliegend zu gemeint. Wie nachfolgend dargelegt, können ein oder mehrere Zwischenschichten vorliegen.

[0029] Die [Fig. 1A–D](#) illustrieren die allgemeinen Schritte, welche in verschiedenen Ausführungsformen der Verfahren zum Herstellen von allein stehenden nanostrukturierten dünnen Katalysatorfilmen umfasst sind. Die [Fig. 1A](#) zeigt ein Transfersubstrat **105**, welches mit einer Klebstoffschicht **110** beschichtet ist. Die Klebstoffschicht sollte leicht von dem Transfersubstrat freigesetzt werden, nachdem die nanostrukturierte dünne Katalysatorschicht transferiert worden ist. Die Oberflächenglattheit des Transfersubstrats wird die Klebkraft der Klebstoffschicht an dem Transfersubstrat beeinflussen. Daher kann die Oberflächenrauigkeit des Transfersubstrats eingesetzt werden, um die Klebkraft der Klebstoffschicht an dem Transfersubstrat einzustellen, um den Transfer der nanostrukturierten dünnen Katalysatorschicht von dessen tragendem Substrat sicherzustellen. Steife Transfersubstrate sind wegen der leichten Entfernung der Klebstoffschicht mit der nanostrukturierten dünnen Katalysatorschicht bevorzugt. Das Transfersubstrat kann, wie gewünscht, nicht porös oder porös sein. Nicht poröse Transfersubstrate sind bevorzugt. Geeignete Substrate schließen ein, sind aber nicht beschränkt auf Polytetrafluorethylen (PTFE), fluoriertes Ethyl-Propylen (FEP), Polyvinylidenfluorid (PVDF) und Polyethylen (PE). PTFE ist als ein Transfersubstrat bevorzugt, weil dieses wieder verwendet werden kann, falls erwünscht, und PE ist bevorzugt, wenn die Materialkosten besonders wichtig sind.

[0030] Die Klebstoffschicht **110** agiert als ein temporärer Klebstoff, welcher die nanostrukturierte dünne Katalysatorschicht und das Transfersubstrat aneinander befestigen, was die Entfernung der nanostruk-

turierten dünnen Katalysatorschicht von dem tragenden Substrat ermöglicht. Es kann jeder geeignete Klebstoff eingesetzt werden. Die Klebkraft des Klebstoffs an dem Transfersubstrat muss größer sein als die der nanostrukturierten dünnen Katalysatorschicht an dem tragenden Substrat. Die Oberflächenrauigkeit des Transfersubstrats kann eingesetzt werden, um die Klebkraft der Klebstoffschicht an dem Transfersubstrat einzustellen. Vorzugsweise ist der Klebstoff leicht entfernbar und vergiftet nicht den Katalysator und die Protonenaustauschmembran. Wasserlösliche Klebstoffe sind bevorzugt, weil diese leicht mit Wasser entfernt werden können. Allerdings können andere Lösungsmittel eingesetzt werden, um, falls erwünscht, den Klebstoff zu entfernen. Geeignete Klebstoffe schließen ein, sind aber nicht beschränkt auf Polyvinylalkohol (PVA), Polyethylenoxid, Polyacrylat, Polyethylvinylacetat und lösliche Cellulose. Ein geeigneter Klebstoff ist wasserlöslicher PVA, wie beispielsweise ein wasserlöslicher PVA mit einem Molekulargewicht (MW) von ungefähr 10.000.

[0031] Im Allgemeinen wird die Klebstoffschichtbelastung oder -dicke durch das Oberflächenrauigkeitsmerkmal der nanostrukturierten dünnen Katalysatorschicht auf dem tragenden Substrat und die Handhabungserfordernisse, nachdem der allein stehende nanostrukturierte dünne Katalysatorfilm von dem Transfersubstrat abgeschält worden ist, bestimmt. Die Handhabungsanforderungen sollten mit den Klebstoffentfernungsanforderungen ausbalanciert sein. Dickere Klebstoffschichten sind bezüglich der Handhabungszwecke bevorzugt, wohingegen dünnere Klebstoffschichten wegen der Leichtigkeit der Klebstoffentfernung bevorzugt sind. Eine PVA-Schicht mit einer Dicke in einem Bereich zwischen 5 und ungefähr 10 µm ist ausreichend, um die 3M NSTF-Whisker-Katalysatorschicht zu entfernen, und, um die Filmintegrität aufrechtzuerhalten.

[0032] Die Klebstoffschicht kann, falls erwünscht, optional ein oder mehrere weitere Materialien enthalten, einschließlich, aber nicht beschränkt auf Kohlenstoffpulver, Carbonfasern, einen Katalysator, Titandioxid, Silica, Nanofasern oder Nanoröhrchen. Wenn die Klebstoffschicht ein oder mehrere zusätzliche Materialien enthält, sollte in der Schicht genügend Klebstoff vorliegen, so dass die nanostrukturierte dünne Katalysatorschicht daran haften wird. Falls erwünscht, kann in der Klebstoffschicht ebenfalls Ionomer zugegeben sein. Allerdings sollte Vorsicht geboten sein, um sicherzustellen, dass die Zugabe von Ionomer in die Klebstoffschicht nicht mit dem nachfolgenden Herstellungsverfahren interferiert.

[0033] Wie in der [Fig. 1B](#) dargestellt ist, wird eine Elektrokatalysator-Abziehlage in Kontakt mit der Klebstoffschicht **110** platziert. Die Elektrokatalysator-Abziehlage umfasst ein tragendes Substrat **115** mit

einer nanostrukturierten dünnen Katalysatorschicht **125** darauf. In einigen Fällen kann eine Restschicht **120** des Materials vorliegen, welches eingesetzt worden ist, um die nanostrukturierten Katalysatorträgerelemente zwischen dem tragenden Substrat **115** und der nanostrukturierten dünnen Katalysatorschicht **125** auszubilden. Die Restschicht ist typischerweise aus den Überbleibseln der Materialien zusammengesetzt, welche eingesetzt worden sind, um die nanostrukturierten Katalysatorträgerelemente auszubilden. Beispielsweise, wenn die nanostrukturierte dünne Katalysatorschicht eine Schicht von aus Perylenrot hergestellten Whiskern ist, ist die Restschicht nicht kristallisiertes Perylenrot. Für andere nanostrukturierte dünne Katalysatorschichten würde die Restschicht verschieden sein. Beispielsweise könnten Fe- oder Ni-Katalysatoren zum Wachsen von Kohlenstoff-Nanofasern oder Kohlenstoff-Nanoröhrchen eingesetzt werden.

[0034] Geeignete Elektrokatalysator-Abziehlagen, welche aus Perylenrot hergestellte Whisker auf einem Polyimidsubstrat enthalten, welche als NSTF-Katalysatorschichten bekannt sind, sind von 3M erhältlich. Es könnten auch andere Elektrokatalysator-Abziehlagen mit nanostrukturierten dünnen Katalysatorschichten eingesetzt werden. Die nanostrukturierten Katalysatormaterialien werden entweder gleichmäßig auf dem Substrat dispergiert oder in einem gewünschten Muster dispergiert. Beispielsweise könnten ausgerichtete Kohlenstoff-Nanoröhrchen, ausgerichtete Kohlenstoff-Nanofasern oder -Nanopartikel und dergleichen mit gleichmäßig dispergiertem Katalysator eingesetzt werden. Solche Materialien umfassende Elektrokatalysator-Abziehlagen werden, beispielsweise von Hatanaka et al., PEFC Electrodes Based on Vertically Oriented Carbon Nanotubes, 210th ECS Meeting, Abstract #549 (2006) von Sun et al., Ultrafine Platinum Nanoparticles Uniformly Dispersed on Arrayed CNx Nanotubes with High Electrochemical Activity, Chem. Mater. 2005, 17, 3749–3753 und von Warren et al., Ordered Mesoporous Materials from Metal Nanoparticle-Block Copolymer Self-Assembly, Science Bd. 320, 1748–1752 (27. Juni 2008) beschrieben.

[0035] Die nanostrukturierte dünne Katalysatorschicht **125** wird in Kontakt mit der Klebstoffschicht **110** platziert, um eine Verbundwerkstoffstruktur auszubilden. Geeignete Verfahren schließen ein, sind aber nicht beschränkt auf statisches Pressen mit Hitze oder Druck oder, für kontinuierliche Walzenproduktion, Laminieren, Spaltwalzen oder Kalandrieren. Das tragende Substrat **115** wird dann entfernt (beispielsweise durch Abschälen des tragenden Substrats). Wie dies in der [Fig. 1C](#) dargestellt ist, verbleibt die Restschicht **120** (falls vorhanden) auf der nanostrukturierten Katalysatorschicht **125**, wenn das tragende Substrat entfernt wird.

[0036] Die Klebstoffschicht **110** mit der nanostrukturierten dünnen Katalysatorschicht **125** und die Restschicht **120** (falls vorhanden) werden dann von dem Transfersubstrat **105** entfernt, wodurch der allein stehende nanostrukturierte dünne Katalysatorfilm, wie in der [Fig. 1D](#) gezeigt, gebildet wird. Die Klebstoffschicht mit der nanostrukturierten dünnen Katalysatorschicht kann dann von dem Transfersubstrat beispielsweise durch Abschälen derselben erhalten werden.

[0037] Wegen des Transfers der nanostrukturierten dünnen Katalysatorschicht von dem tragenden Substrat zu dem Transfersubstrat wird die nanostrukturierte dünne Katalysatorschicht auf dem Transfersubstrat im Vergleich zu dem tragenden Substrat invertiert. Mit anderen Worten ist die Oberfläche der nanostrukturierten dünnen Katalysatorschicht, welche auf dem tragenden Substrat freilag, benachbart zu dem Transfersubstrat, während die Oberfläche, welche dem tragenden Substrat benachbart war, freiliegt. Die Oberfläche, welche dem tragenden Substrat benachbart war, kann restliche Materialien enthalten, welche eingesetzt worden sind, um die nanostrukturierten Katalysatorträgerelemente (beispielsweise restliches nicht kristallisiertes Perylenrot oder Katalysatoren, welche eingesetzt wurden, um Kohlenstoff-Nanofasern oder Kohlenstoff-Nanoröhrchen und dergleichen zu wachsen) auszubilden, welche, falls erforderlich, durch spätere Behandlung gereinigt sein können.

[0038] Das vorliegende Verfahren ist einfach und flexibel. Sobald der allein stehende nanostrukturierte dünne Katalysatorfilm durch das einzelne Transferverfahren, welches zuvor beschrieben worden ist, hergestellt worden ist, kann dieser als ein Baublock eingesetzt werden, um die gewünschte Elektrodenstruktur in entweder dem CCM- oder in dem CCDM-Format auszubilden. Beispielsweise ist keine Vorbehandlung der Gasdiffusionsschicht vonnöten, um die CCDM auszubilden, wie dies in der US Patentanmeldung mit der Anmeldenummer 12/718,306 beschrieben ist. Mehrere Schichten von nanostrukturierten dünnen Katalysatorschichten können hergestellt werden durch Aufeinanderstapeln von so vielen wie nötig allein stehenden nanostrukturierten dünnen Katalysatorfilmen; mehrere Transfers, wie in den US Patentanmeldungen mit der Anmeldenummer 12/465,913 und mit der Anmeldenummer 12/718,330 beschrieben, sind nicht erforderlich. Die Zwischenschichten zwischen den nanostrukturierten dünnen Katalysatorschichten können einfach aufgebracht werden, und zwar durch zusätzliches Beschichten oder durch Einschließen der Zwischenschichtbestandteile in die Klebstoffschicht. Des Weiteren können die nanostrukturierten dünnen Katalysatorschicht(en) leicht in eine Elektrode in einer bevorzugten Richtung (hoch oder runter) oder Orientierung eingearbeitet werden, und zwar einfach durch Rotieren und/oder Umdre-

hen des allein stehenden nanostrukturierten dünnen Katalysatorfilms, um diesen in der gewünschten Orientierung während der Elektrodenherstellung zu platzieren, wenn die nanostrukturierte dünne Katalysatorschicht vorher existierte oder vorkonstruierte Strukturen (beispielsweise die Zwischenschicht **120** in der **Fig. 1**) oder Muster (beispielsweise gewellte oder nicht gleichmäßige Katalysatorbeladung) auf dem tragenden Substrat aufweist. Die nanostrukturierten Katalysatorelemente können leicht durch Lösen des allein stehenden nanostrukturierten dünnen Katalysatorfilms in einem Lösungsmittel und durch Reinigen mit einem automatisierten Prozess gesammelt werden. Das Transfersubstrat kann, falls gewünscht, wieder verwendet werden. Der Klebstoff kann, falls gewünscht, gesammelt und recycelt werden. In dem Verfahren werden keine schädlichen oder gefährlichen Materialien erzeugt.

[0039] Der Klebstoff kann entfernt werden und jegliches restliche Material (beispielsweise nicht kristallisiertes Perylenrot, welches zur Herstellung der Whisker eingesetzt wurde, oder Katalysatoren, welche zum Herstellen der Kohlenstoff-Nanoröhrchen eingesetzt wurden, und dergleichen) kann, falls gewünscht, ebenfalls entfernt werden. Weitere Schichten können in die Struktur eingebaut werden, um die Wasserspeicherkapazität, falls erwünscht, zu erhöhen. Falls gewünscht, können ionenleitende Bauteile in die nanostrukturierte dünne Katalysatormatrix eingebaut werden. Eine Elektrode, welche eine solche nanostrukturierte dünne Katalysatorschicht umfasst, zeigt eine gute Leistung über einen breiten Bereich von Betriebsbedingungen und weist den Vorteil von hoher Katalysatoraktivität und hoher Beständigkeit gegenüber Korrosion unter bestimmten Brennstoffzellebetriebsbedingungen auf.

[0040] Die Vorteile der Verwendung des allein stehenden nanostrukturierten dünnen Katalysatorfilms bei der Herstellung von gewünschten Elektrodenstrukturen, wie beispielsweise solche in den US-Patentanmeldungen mit den Anmelde-nummern 12/465,913; 12/718,330; 12/718,306 sowie 12/701,095 beschrieben, werden nachfolgend beschrieben.

[0041] Die US-Patentanmeldung mit der Anmelde-nummer 12/465,913, welche hiermit durch Referenz eingeführt wird, beschreibt ein Verfahren zum Transferieren von nanostrukturierten dünnen Katalysatorschichten von einem tragenden Substrat auf ein poröses Transfersubstrat, welches mit einem Klebstoff beschichtet ist. Die transferierte nanostrukturierte dünne Katalysatorschicht kann auf dem Substrat, falls gewünscht, weiter verarbeitet werden. Solch ein weiteres Verarbeiten schließt ein, ist aber nicht beschränkt auf eines oder mehrere von Entfernen von restlichem Material auf der nanostrukturierten dünnen Katalysatorschicht (beispielsweise von nicht kristallisiertem Perylenrot, welches eingesetzt wor-

den ist, um eine nanostrukturierte dünne Katalysatorschicht aus Whiskern auszubilden, oder von Katalysatoren, welche eingesetzt worden sind, um Kohlenstoff-Nanoröhrchen herzustellen und dergleichen), Einbau weiterer Schichten/Materialien, um eine verbesserte Elektrode herzustellen, welche die nanostrukturierte dünne Katalysatorschicht enthält (beispielsweise, um die Wasserspeicherkapazität zu erhöhen, oder, um die Leitfähigkeit zu erhöhen). Das poröse Transfersubstrat mit der transferierten nanostrukturierten dünnen Katalysatorschicht kann dann gegen eine PEM gepresst werden, um die rekonstruierte Elektrode, welche die nanostrukturierte dünne Katalysatorschicht enthält, von dem Transfersubstrat zu der PEM zu transferieren, gefolgt von der Entfernung des Transfersubstrats, um den Membranelektrodenaufbau (MEA) oder die mit Katalysator beschichtete Membran (CCM) zur Verwendung in einem Brennstoffzellenstapel herzustellen.

[0042] Die US-Patentanmeldung mit der Anmelde-nummer 12/718,306, welche hiermit durch Referenz eingeführt wird, beschreibt ein Verfahren zum Herstellen eines mit Katalysator beschichteten Gasdiffusionsmediums, welches eine Carbonfaserschicht und eine benachbarte mikroporöse Schicht aufweist. Die nanostrukturierte dünne Katalysatorschicht kann zu der Seite der mikroporösen Schicht des Gasdiffusionsmediums transferiert werden, indem das Gasdiffusionsmedium mit einem temporären Klebstoff vorbehandelt wird, um die Integrität der mikroporösen Schichthaftung auf dem Kohlenstoffaserpapier sicherzustellen. Die nanostrukturierte dünne Katalysatorschicht auf der Gasdiffusionsmediumschicht kann, falls gewünscht, weiter verarbeitet werden. Solch ein weiteres Verfahren umfasst, ist aber nicht beschränkt auf den Einbau weiterer Schichten/Materialien, um eine verbesserte Elektrode bereitzustellen, welche die nanostrukturierte dünne Katalysatorschicht enthält (beispielsweise, um die Wasserspeicherkapazität zu erhöhen, oder, um die Leitfähigkeit zu erhöhen). Die Gasdiffusionsmedienschicht mit der transferierten nanostrukturierten dünnen Katalysatorschicht kann auf eine Protonenaustauschmembran (PEM) laminiert werden, um den Membranelektrodenaufbau (MEA) für dessen Verwendung in einem Brennstoffzellenstapel herzustellen.

[0043] Die US-Patentanmeldung mit der Anmelde-nummer 12/718,330, welche hiermit durch Referenz eingeführt wird, beschreibt ein Verfahren zum Herstellen von rekonstruierten Elektroden-Abziehlagen mit einer Vielzahl von nanostrukturierten dünnen Katalysatorschichten. Die zwei oder mehr nanostrukturierten dünnen Katalysatorschichten auf dem Akzeptor-Abziehlagen-Substrat können, falls erwünscht, weiter verarbeitet werden. Solch ein weiteres Verarbeiten schließt ein, ist aber nicht beschränkt auf den Einbau von weiteren Schichten/Materialien, um eine verbesserte Elektrode herzustellen (beispiels-

weise, um die Wasserspeicherkapazität zu erhöhen, oder, um die Leitfähigkeit zu erhöhen). Die rekonstruierte Elektroden-Abziehlage mit einer Vielzahl von nanostrukturierten dünnen Katalysatorschichten mit Protonenaustauschmembranen (mit Katalysator beschichteter Membran (CCM)) oder mit Diffusionsmedien (mit Katalysator beschichtetem Diffusionsmedium (CCDM)) kombiniert werden und eingesetzt werden, um den Membranelektrodenaufbau (MEA) zur Verwendung in einem Brennstoffzellenstapel herzustellen.

[0044] Die US-Patentanmeldung mit der Anmelde-nummer 12/701,095, welche hiermit durch Referenz eingeführt wird, beschreibt ein Verfahren zum Sammeln eines nanostrukturierten dünnen Katalysators von dessen tragendem Substrat und dessen Einbau in eine Tinte zur weiteren Elektrodenherstellung. Die Elektrodentinte kann auf ein Substrat beschichtet sein, einschließlich, aber nicht beschränkt, auf Elektroden-Abziehlage, eine Protonenaustauschmembran oder ein Diffusionsmedium. Diese beschichteten Strukturen können dann in MEA'en eingesetzt werden.

[0045] Um die Diskussion in den nachfolgenden Illustrationen zu vereinfachen, wurde als ein spezifisches Beispiel eine nanostrukturierte dünne Katalysatorschicht ausgewählt, welche aus Perylenrot auf einem tragenden Polyimid-Substrat hergestellt worden war. Aber in dem Fall anderer Materialeinstellungen würde das tragende Substrat von dem Polyimid verschieden sein (beispielsweise Silizium) und könnten die nanostrukturierten Trägerelemente von dem Perylenrot verschieden sein (beispielsweise Kohlenstoff-Nanoröhrchen).

Beispiel 1

[0046] Eine 3M-NSTF-Katalysatorschicht, welche aus Perylenrot hergestellt worden war, wurde von einem tragenden Polyimid-Substrat auf ein 50 µm dickes PTFE-Transfersubstrat, welches von American Durafilm erhältlich ist, überführt.

[0047] Das PTFE-Transfersubstrat wurde mit einer wasserlöslichen PVA-(Molekulargewicht ungefähr 10.000)Klebstoffschicht durch eine 15 Gew.-% Lösung beschichtet. Das Lösungsmittel war eine Mischung aus Wasser und Isopropanol in einem Gewichtsverhältnis von 1:1. Die PVA-Beladung betrug ungefähr 0,8 mg/cm² und die Klebstoffschicht wies nach dem Trocknen eine Dicke von ungefähr 6 µm auf.

[0048] Es wurde eine auf einem tragenden Substrat getragene 3M-NSTF-Katalysatorschicht bereitgestellt. Diese enthielt ein tragendes Polyimid-Substrat und eine nanostrukturierte dünne Katalysatorschicht aus aus Perylenrot hergestellten Whiskern.

Es lag eine Restschicht aus Perylenrot auf der Grenzfläche zwischen den Whiskern und dem tragenden Polyimid-Substrat vor. Unter Verwenden eines statischen Heißpress-Verfahrens (105°C, 3,5 MPa, 4 Minuten) wurde die Whisker-Schicht gegen die PVA-Klebstoffschicht auf dem PTFE-Transfersubstrat gepresst. Das tragende Substrat wurde dann abgeschält, wodurch die Whisker-Schicht auf dem PTFE-Transfersubstrat zurückblieb und die Restschicht aus Perylenrot freilag. Die Klebstoffschicht mit der nanostrukturierten dünnen Katalysatorschicht wurde dann durch Abschälen derselben von dem PTFE-Transfersubstrat entfernt.

[0049] Die [Fig. 2A–B](#) zeigen SEM-Bilder des Querschnitts des allein stehenden nanostrukturierten dünnen Katalysatorfilms, welche die PVA-Klebstoffschicht **210** mit der NSTF-Whisker-Schicht **225** und der freiliegenden Restschicht **220** aus Perylenrot zeigen. Wie dies in der [Fig. 2A](#) gezeigt ist, entfernt die PVA-Schicht, um die gewellte Struktur des NSTF auf dessen tragendem Polyimid-Substrat aufzunehmen. Die Wellung verbleibt, nachdem der allein stehende nanostrukturierte dünne Katalysatorfilm aus PVA mit NSTF von dem PTFE-Transfersubstrat abgeschält worden ist.

[0050] Der allein stehende nanostrukturierte dünne Katalysatorfilm kann eingesetzt werden, um eine Elektrode mit gewünschten Strukturen, wie in den [Fig. 3A–C](#) und [Fig. 4A–C](#) illustriert ist, herzustellen. Der allein stehende nanostrukturierte dünne Katalysatorfilm **330** umfasst die Klebstoffschicht **310**, die nanostrukturierte dünne Katalysatorschicht **325** und die Restschicht **320**. Der allein stehende nanostrukturierte dünne Katalysatorfilm **330** ist auf einem porösen Substrat **335** platziert. Der allein stehende nanostrukturierte dünne Katalysatorfilm kann einfach in einem kontinuierlichen Verfahren abgelegt werden. Optional kann Wärme, Druck und/oder Feuchtigkeit eingesetzt werden, um den Prozess zu unterstützen oder die Handhabfähigkeit zu verbessern. Allerdings ist dies nicht erforderlich. Das poröse Substrat kann eine optionale Schicht **340** aus Katalysator oder Kohlenstoff aufweisen. Die Klebstoffschicht **310** befindet sich in Kontakt mit dem porösen Substrat **335** oder der optionalen Schicht **340**.

[0051] Die optionale Schicht kann ein oder mehrere von Klebstoff, Ionomer, leitfähigen Partikeln, einschließlich, aber nicht beschränkt auf Kohlenstoff Pulver und Carbonfasern, Katalysator, Titandioxid, Silica, Nanofasern, Nanoröhrchen oder Mischungen hiervon enthalten. Beispielsweise kann ein Ionomer zugegeben werden, um die Protonenleitung unter trockenen Bedingungen zu erhöhen. Es kann ein hydrophober Bestandteil, wie beispielsweise PTFE-Partikel, enthalten sein, um die Nassleistung zu verbessern.

[0052] Es können leitfähige Partikel, wie beispielsweise Kohlenstoff (Pulver, Fasern oder beide) oder Katalysator (typischerweise wäre der Katalysator auf einem Kohlenstoffträger), enthalten sein, um die Gesamtelektrodenicke zu erhöhen und folglich die Produktwasserspeicherfähigkeit zu verbessern.

[0053] Es können auch dauerhaftere leitfähige Partikel eingesetzt werden, um Hohlraumvolumen in der Elektrode zur Produktwasserspeicherung bereitzustellen. Geeignete Verbindungen schließen ein, sind aber nicht beschränkt auf leitfähige Boride, Carbide, Nitride und Silizide (B, C, N, Si). Geeignete Metalle für die leitfähigen Partikel schließen ein, sind aber nicht beschränkt auf Co, Cr, Mo, Ni, Ti, W, V, Zr. Die Verwendung solcher Verbindungen, beispielsweise von TiN, wird in der US-Offenlegungsschrift 2006/251954 beschrieben. Ein Vorteil der nanostrukturierten dünnen Katalysatorschichten gegenüber auf Kohlenstoff getragenen Elektroden ist die Verbesserung der Lebensdauer, weil der Kohlenstoffträger insbesondere bei der Betriebsaufnahme der Brennstoffzelle gegenüber Korrosion empfindlich ist. Diese und andere leitfähige Materialien sind nicht vollständig geeignet für Elektrodenträger, weil diese nicht genügend spezifische Oberfläche und folglich Pt-Dispersion, wie sie mit Kohlenstoff erhältlich ist, aufweisen. Für die vorliegende Verwendung würden allerdings die leitfähigen Partikel lediglich so funktionieren müssen, dass diese Hohlraumvolumen und Leitfähigkeit bereitstellen, aber nicht Katalysatorträger, so dass eine hohe spezifische Oberfläche nicht erforderlich ist. Eine hohe Materiallebensdauer ist in der sauren Brennstoffzellenumgebung mit einem hohen elektrochemischen Potential erforderlich. Folglich wäre deren Verwendung akzeptabel.

[0054] Es könnten ebenfalls Titandioxid und/oder Silica, welche hydrophil sind, eingesetzt werden, um das Produktwasser unter trockenen Bedingungen zurückzuhalten. Die Zugabe von nicht leitfähigen Partikeln, wie beispielsweise aus Titandioxid oder Silica, würde wahrscheinlich die Zugabe eines leitfähigen Materials erfordern, um die elektrische Leitfähigkeitsfunktion zu liefern. Ionomer könnte ebenfalls zu dieser Schicht zugegeben werden oder in späteren Beschichtungsverfahren eingebaut werden, um die benötigte Protonenleitfähigkeit für diese Schicht zu liefern.

[0055] Nanofasern und/oder Nanoröhrchen, welche als strukturelle Materialien zum Einbau in die Zwischenschicht eingesetzt werden können, können ebenfalls eingesetzt werden.

[0056] Ein Lösungsmittel, welches den Klebstoff auflösen wird und ebenfalls das poröse Substrat **335** oder **435** benetzen wird, kann dann auf den Aufbau beschichtet werden, um, wie in der **Fig. 3B** gezeigt, den Klebstoff zu entfernen. Wenn PVA als der Kleb-

stoff eingesetzt wird und expandiertes PTFE als das poröse Substrat eingesetzt wird, kann als das Lösungsmittel eine Mischung aus Wasser und Isopropanol eingesetzt werden. Der Aufbau kann optional ferner gereinigt und beispielsweise behandelt werden, um die restliche Schicht zu entfernen. Die Poren in dem porösen Substrat agieren als die Drainage für die Entfernung von Abfall.

[0057] Weitere optionale Schichten können, falls erforderlich, auf dem Aufbau beschichtet werden. Beispielsweise kann eine Schicht **345** aus Katalysator oder Kohlenstoff aufgebracht werden, gefolgt von einer Schicht aus Ionomer **350**. Die optionalen Schichten können wie zuvor beschrieben sein.

[0058] Während der Entfernung der Klebstoffschicht und/oder der Entfernung der Restschicht und/oder der Abscheidung der zusätzlichen Schicht kann, falls erforderlich, ein Vakuum angelegt werden.

[0059] Die Abziehlage mit der rekonstruierten Elektrode kann dann eingesetzt werden, um eine CCM oder CCDM herzustellen.

[0060] Die **Fig. 4A–C** zeigen ein ähnliches Verfahren. In diesem Fall wird die Restschicht **420** in Kontakt mit dem porösen Substrat **435** oder der optionalen Schicht **440** platziert. Die Orientierung der nanostrukturierten dünnen Katalysatorschicht (egal ob sich die nanostrukturierte dünne Katalysatorschicht oder die Restschicht in Kontakt mit der porösen Schicht befindet) kann leicht einfach durch Verändern des Wegs, mit dem der allein stehende nanostrukturierte dünne Katalysatorfilm positioniert wird, verändert werden.

[0061] Es kann eine CCM mit mehreren nanostrukturierten dünnen Katalysatorschichten hergestellt werden, und zwar durch Platzieren von zwei oder mehr allein stehenden nanostrukturierten dünnen Katalysatorfilmen **530** auf einem porösen Substrat **535** mit einer optionalen Schicht **540**, wie dies in den **Fig. 5A–B** gezeigt ist. Die **Fig. 5A** zeigt drei allein stehende nanostrukturierte dünne Katalysatorfilme **530**, in denen sich die Klebstoffschicht **510** in Kontakt mit der vorherigen Schicht befindet. Zwischen den allein stehenden nanostrukturierten dünnen Katalysatorfilmen können, falls erforderlich, die optionalen Schichten **545** vorliegen. In der **Fig. 5B** befindet sich die Restschicht **520** in Kontakt mit der vorherigen Schicht.

[0062] Dann kann ein Lösungsmittel auf den Aufbau beschichtet werden, um den Klebstoff zu entfernen. Der Aufbau kann optional weiter gereinigt und behandelt werden. Die Poren in dem porösen Substrat agieren als Drainage für die Entfernung des Abfalls.

[0063] Die **Fig. 6A–C** und **Fig. 7A** und **C** zeigen ein Verfahren zum Herstellen einer CCDM unter Ver-

wenden des allein stehenden nanostrukturierten dünnen Katalysatorfilms. Eine Schicht aus Diffusionsmedium mit einer Carbonfaser-Schicht **660** und einer mikroporösen Schicht **665** wird bereitgestellt. Auf der mikroporösen Schicht **665** kann sich eine optionale Schicht **640** befinden. Ein allein stehender nanostrukturierter dünner Katalysatorfilm **630** wird auf der optionalen Schicht **640** platziert. Der Aufbau wird dann mit einem Lösungsmittel beschichtet, um die Klebstoffschicht **610** zu entfernen. Es können weitere optionale Schichten über der nanostrukturierten dünnen Katalysatorschicht aufgebracht werden, wie beispielsweise ein Katalysator oder eine Kohlenstoff-Schicht **645** und eine Ionomerschicht **650**, falls erwünscht. In den [Fig. 6A–C](#) wird die Klebstoffschicht **610** auf der optionalen Schicht **640** (oder mikroporösen Schicht **665**) platziert, während in den [Fig. 7A–C](#) die Restschicht **720** auf der optionalen Schicht **740** (oder mikroporösen Schicht **765**) platziert wird.

Beispiel 2

[0064] Unter Verwendung einer aus Perylenrot hergestellten 3M NSTF-Katalysatorschicht wurde eine CCDM hergestellt.

[0065] Es wird ein Gasdiffusionsmedium mit einem Carbonfaser-Substrat (MRC105 von Mitsubishi Rayon Inc.) **660** und **760** sowie eine mikroporöse Schicht **665** und **765**, welche eine Mischung aus Acetylenruß und PTFE enthält, bereitgestellt.

[0066] Es wurde eine auf einem tragenden Substrat getragene 3M-NSTF-Katalysatorschicht bereitgestellt. Diese enthielt ein tragendes Polyimid-Substrat sowie eine nanostrukturierte dünne Katalysatorschicht aus Whiskern, welche aus Perylenrot hergestellt worden sind. Es gab eine Restschicht aus Perylenrot an der Grenzfläche zwischen den Whiskern und dem tragenden Polyimid-Substrat. Unter Verwenden eines statischen Heißpress-Verfahrens (105°C, 3,5 MPa, 4 Minuten) wurde die Schicht aus Whiskern gegen die PVA-Klebstoffschicht auf dem PTFE-Transfersubstrat gepresst. Das tragende Substrat wurde dann abgeschält, wodurch die Whiskerschicht auf den PTFE-Transfersubstrat zurückblieb und die Restschicht aus Perylenrot freilag. Die Klebstoffschicht mit der nanostrukturierten dünnen Katalysatorschicht wurde dann durch Abschälen derselben von dem PTFE-Transfersubstrat entfernt.

[0067] Der allein stehende nanostrukturierte dünne Katalysatorfilm wurde auf der mikroporösen Schicht einer Schicht eines Diffusionsmediums platziert. Es wurde mehrmals eine Lösungsmittelmischung aus Wasser und Isopropanol in einem Gewichtsverhältnis von 1:1 auf die allein stehende nanostrukturierte dünne Katalysatorschicht **620** beschichtet. Der PVA wurde dann entfernt und durch die Poren des Gasdiffusionsmediums abgeleitet.

[0068] Die [Fig. 8A–B](#) zeigen SEM-Bilder des Querschnitts der allein stehenden nanostrukturierten dünnen Katalysatorschicht **825** auf der mikroporösen Schicht **865**, welche durch das in der [Fig. 6](#) beschriebene Verfahren hergestellt worden ist, was zeigt, dass die nanostrukturierte dünne Katalysatorschicht **825** und die Restschicht **820** aus Perylenrot freilagen. Die PVA-Schicht wurde komplett entfernt.

[0069] Die [Fig. 9](#) vergleicht die Leistung eines MEA's, welcher mit den in der [Fig. 8](#) gezeigten CCDM'en mit und ohne eine zusätzliche Ionomerschicht beschichtet auf der nanostrukturierten dünnen Katalysatorschicht hergestellt worden ist. Die Pt-Beladung der 3M-NSTF-Katalysatorschicht betrug 0, 15 mg/cm². Die Ionomerschichtung bestand aus einer Lösung von verdünntem DuPont Nafion® DE 2020-Ionomer und Nafion® NRE2111 wurde als die Protonenaustauschmembran eingesetzt.

[0070] Die Elektrode des Beispiels 2 zeigt dieselbe HAD-(Wasserstoffadsorption/-desorption)-Fläche (größer als oder gleich 10 m²/g Pt nach dem Beginn des Protokolls), wie ein MEA gemäß dem Stand der Technik, welcher durch Verdichten von 3M-NSTF-Katalysatorschicht direkt auf der Protonenaustauschmembran hergestellt worden ist. Beide Elektroden mit und ohne Ionomerschichtung zeigten ähnliche HAD-Flächen, wenn der Scan bei 0,6 V und 1,1 V gegenüber SHE-Referenzelektrode während zyklometrischen Messungen lief. Dies zeigt, dass in die die nanostrukturierte dünne Katalysatorschicht enthaltenden rekonstruierten Elektroden keine Verunreinigungen eingeführt wurden, weil die meisten der Kontaminanten, falls vorliegend, bei 1,1 V oxidiert werden würden und das würde zu einer erhöhten HAD-Fläche führen. Unter der gezeigten vollständig befeuchteten Testbedingung von 100% relativer Einlassfeuchtigkeit für sowohl die Anode als auch die Kathode bei 70 kPa-Spaltdruck und 80°C wies die mit Ionomer beschichtete Probe eine bessere Leistung als die ohne Ionomerschichtung auf.

[0071] Eine CCDM mit mehreren nanostrukturierten dünnen Katalysatorschichten kann durch Platzieren von zwei oder mehr allein stehenden nanostrukturierten dünnen Katalysatorfilmen **1030** auf der mikroporösen Schicht **1065** einer Schicht von Diffusionsmedium mit einer optionalen Schicht **1040**, wie in den [Fig. 10A–B](#) gezeigt hergestellt werden. Die [Fig. 10A](#) zeigt drei allein stehende nanostrukturierte dünne Katalysatorfilme **1030**, in denen sich die Klebstoffschicht **1010** in Kontakt mit der vorherigen Schicht befindet. Es können, falls gewünscht, optionale Schichten **1045** zwischen den allein stehenden nanostrukturierten dünnen Katalysatorfilmen **1030** vorliegen. In der [Fig. 10B](#) befindet sich die Restschicht **1020** in Kontakt mit der vorherigen Schicht.

[0072] Es gilt zu beachten, dass Begriffe, wie "bevorzugt", "herkömmlicherweise" und "typisch", hier nicht so verwendet werden, dass diese den Schutzbereich der beanspruchten Erfindung beschränken oder implizieren, dass bestimmte Merkmale kritisch, wichtig oder sogar bedeutsam für die Struktur oder Funktion der beanspruchten Erfindung sind. Vielmehr sind diese Begriffe lediglich dazu gedacht, alternative oder zusätzliche Merkmale zu bezeichnen, welche in bestimmten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können oder nicht.

[0073] Für die Zwecke des Beschreibens oder Definierens der vorliegenden Erfindung ist es zu beachten, dass der Begriff "Vorrichtung" hier verwendet wird, um eine Kombination von Bauteilen und einzelnen Bauteilen zu bezeichnen, und zwar unabhängig davon, ob diese Bauteile mit anderen Bauteilen kombiniert sind. Beispielsweise kann eine "Vorrichtung" gemäß der vorliegenden Erfindung einen elektrochemischen Umwandlungsaufbau oder eine Brennstoffzelle ein einen elektrochemischen Umwandlungsaufbau gemäß der vorliegenden Erfindung umfassendes Kraftfahrzeug etc. umfassen.

[0074] Für die Zwecke des Beschreibens und Definierens der vorliegenden Erfindung ist es zu beachten, dass der Begriff "im Wesentlichen" hier verwendet wird, um einen bestimmten Grad an Unsicherheit wiederzugeben, welcher mit einem quantitativen Vergleich, Wert, Messung oder anderen Wiedergabe verbunden sein kann. Der Begriff "im Wesentlichen" wird hier ebenfalls verwendet, um den Grad wiederzugeben, durch welchen eine quantitative Wiedergabe von einer berichteten Referenz abweichen kann, ohne zu einer Veränderung in der grundsätzlichen Funktion des Gegenstandes zu resultieren.

[0075] Nachdem die vorliegende Erfindung im Detail und unter Bezugnahme auf die spezifischen Ausführungsformen beschrieben worden ist, wird es offensichtlich werden, dass Modifikationen und Variationen möglich sind, ohne den Schutzbereich der vorliegenden Erfindung, welcher durch die nachfolgenden Patentansprüche definiert wird, zu verlassen. Insbesondere ist es zu berücksichtigen, dass die vorliegende Erfindung nicht notwendigerweise durch diese bevorzugten Aspekte der Erfindung beschränkt ist, obwohl einige Aspekte der vorliegenden Erfindung hier als bevorzugt oder besonders bevorzugt beschrieben worden sind.

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 4812352 [0005]
- US 4940854 [0005]
- US 5039561 [0005]
- US 5175030 [0005]
- US 5,238,729 [0005]
- US 5,336,558 [0005]
- US 5,338,430 [0005]
- US 5,674,592 [0005]
- US 5,879,827 [0005]
- US 5,879,828 [0005]
- US 6,482,763 [0005]
- US 6,770,337 [0005]
- US 7,419,741 [0005]
- US 2007/0059452 [0005]
- US 2007/0059573 [0005]
- US 2007/0082256 [0005]
- US 2007/0082814 [0005]
- US 2008/0020261 [0005]
- US 2008/0020923 [0005]
- US 2008/0143061 [0005]
- US 2008/0145712 [0005]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Hatanaka et al., PEFC Electrodes Based an Vertically Oriented Carbon Nanotubes, 210th ECS Meeting, Abstract #549 (2006) [0010]
- Sun et al., Ultrafine Platinum Nanoparticles Uniformly Dispersed an Arrayed CNx Nanotubes with High Electrochemical Activity, Chem. Mater. 2005, 17, 3749–3753 [0010]
- Warren et al., Ordered Mesoporous Materials from Metal Nanoparticle-block Copolymer Self-Assembly, Science Bd. 320, 1748–1752 (27. Juni 2008) [0010]
- Hatanaka et al., PEFC Electrodes Based an Vertically Oriented Carbon Nanotubes, 210th ECS Meeting, Abstract #549 (2006) [0034]
- Sun et al., Ultrafine Platinum Nanoparticles Uniformly Dispersed an Arrayed CNx Nanotubes with High Electrochemical Activity, Chem. Mater. 2005, 17, 3749–3753 [0034]
- Warren et al., Ordered Mesoporous Materials from Metal Nanoparticle-Block Copolymer Self-Assembly, Science Bd. 320, 1748–1752 (27. Juni 2008) [0034]

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen einer Elektrode, umfassend:

Bereitstellen einer Elektrokatalysator-Abziehlage, welche ein tragendes Substrat mit einer nanostrukturierten dünnen Katalysatorschicht darauf umfasst, Bereitstellen eines Transfersubstrats mit einer benachbarten Klebstoffschicht,

Befestigen der nanostrukturierten dünnen Katalysatorschicht benachbart zu der Klebstoffschicht, um eine Verbundwerkstoffstruktur auszubilden, Entfernen des tragenden Substrats von der Verbundwerkstoffstruktur und

Entfernen des Transfersubstrats von der Verbundwerkstoffstruktur, um einen allein stehenden nanostrukturierten dünnen Katalysatorfilm herzustellen, welcher die Klebstoffschicht mit der nanostrukturierten dünnen Katalysatorschicht darauf befestigt enthält,

ferner insbesondere umfassend das Abscheiden einer zusätzlichen Schicht auf dem allein stehenden nanostrukturierten dünnen Katalysatorfilm, wobei die weitere Schicht wenigstens eines von einem Ionomer, leitfähigen Partikeln, Kohlenstoffpulver, Carbonfasern, Katalysator, Titandioxid, Silica, Nanofasern oder Nanoröhrchen umfasst.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Klebstoffschicht einen wasserlöslichen Klebstoff enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Klebstoffschicht des Weiteren wenigstens eines von einem Ionomer, leitfähigen Partikeln, Kohlenstoffpulver, Carbonfasern, Katalysator, Titandioxid, Silica, Nanofasern oder Nanoröhrchen enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 1, welches des Weiteren das Platzieren des allein stehenden nanostrukturierten dünnen Katalysatorfilms auf der Seite der mikroporösen Schicht eines Gasdiffusionsmediums und das Entfernen der Klebstoffschicht umfasst, um ein mit einem Katalysator beschichtetes Diffusionsmedium bereitzustellen, und

insbesondere des Weiteren umfassend das Abscheiden einer zusätzlichen Schicht auf der mikroporösen Schicht vor dem Platzieren des allein stehenden nanostrukturierten dünnen Katalysatorfilms darauf, wobei die weitere Schicht wenigstens eines von einem Ionomer, leitfähigen Partikeln, Kohlenstoffpulver, Carbonfasern, Katalysator, Titandioxid, Silica, Nanofasern oder Nanoröhrchen umfasst, und/oder des Weiteren umfassend das Abscheiden einer zusätzlichen Schicht auf dem allein stehenden nanostrukturierten dünnen Katalysatorfilm, wobei die zusätzliche Schicht wenigstens eines von einem Ionomer, von leitfähigen Partikeln, Kohlenstoffpulver, Carbonfasern, Katalysator, Titandioxid, Silica, Nanofasern oder Nanoröhrchen umfasst.

5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem wenigstens zwei allein stehende nanostrukturierte dünne Katalysatorfilme vorliegen, insbesondere des Weiteren umfassend das Abscheiden einer zusätzlichen Schicht auf dem ersten oder dem zweiten allein stehenden nanostrukturierten dünnen Katalysatorfilm oder auf beiden, wobei die zusätzliche Schicht wenigstens eines von einem Ionomer, von leitfähigen Partikeln, Kohlenstoffpulver, Carbonfasern, Katalysator, Titandioxid, Silica, Nanofasern oder Nanoröhrchen umfasst.

6. Verfahren nach Anspruch 1, welches des Weiteren das Platzieren des allein stehenden nanostrukturierten dünnen Katalysatorfilms auf einem porösen Substrat, sowie das Entfernen des Klebstofffilms, um einen Aufbau auszubilden, umfasst, insbesondere des Weiteren umfassend das Abscheiden einer zusätzlichen Schicht auf dem porösen Substrat vor dem Platzieren des allein stehenden nanostrukturierten dünnen Katalysatorfilms darauf, wobei die zusätzliche Schicht wenigstens eines von einem Ionomer, leitfähigen Partikeln, Kohlenstoffpulver, Carbonfasern, Katalysator, Titandioxid, Silica, Nanofasern oder Nanoröhrchen umfasst, und/oder des Weiteren umfassend das Abscheiden einer zusätzlichen Schicht auf dem allein stehenden nanostrukturierten dünnen Katalysatorfilm, wobei die zusätzliche Schicht wenigstens eines von einem Ionomer, leitfähigen Partikeln, Kohlenstoffpulver, Carbonfasern, Katalysator, Titandioxid, Silica, Nanofasern oder Nanoröhrchen umfasst, wobei insbesondere wenigstens zwei allein stehende nanostrukturierte dünne Katalysatorfilme vorliegen, insbesondere des Weiteren umfassend das Abscheiden einer zusätzlichen Schicht auf dem ersten oder auf dem zweiten allein stehenden nanostrukturierten dünnen Katalysatorfilm oder auf beiden, wobei die zusätzliche Schicht wenigstens eines von einem Ionomer, leitfähigen Partikeln, Kohlenstoffpulver, Carbonfasern, Katalysator, Titandioxid, Silica, Nanofasern oder Nanoröhrchen umfasst.

7. Verfahren nach Anspruch 10, welches des Weiteren das Transferieren des Aufbaus auf eine erste Seite einer Protonenaustauschmembran umfasst, insbesondere des Weiteren umfassend das Transferieren eines zweiten Aufbaus auf eine zweite Seite der Protonenaustauschmembran.

8. Verfahren nach Anspruch 10, des Weiteren umfassend das Transferieren des Aufbaus auf eine Seite der mikroporösen Schicht eines Gasdiffusionsmediums, wobei die mikroporöse Schicht mit einer zweiten Klebstoffschicht behandelt ist.

9. Verfahren nach Anspruch 1, welche des Weiteren umfasst:
Platzieren des allein stehenden nanostrukturierten dünnen Katalysatorfilms in einem Lösungsmittel,

Lösen der Klebstoffschicht, um die nanostrukturierten dünnen Katalysatorelemente freizusetzen, um eine Lösung der nanostrukturierten dünnen Katalysatorelemente auszubilden,
Abtrennen der nanostrukturierten dünnen Katalysatorelemente von der Lösung und
Dispergieren der nanostrukturierten Elemente in einer Elektrodenlösung.

10. Allein stehender nanostrukturierter dünner Katalysatorfilm umfassend:
eine Klebstoffschicht; und
eine nanostrukturierte dünne Katalysatorschicht, welche an der Klebstoffschicht befestigt ist,
insbesondere weiter umfassend eine zusätzliche Schicht auf der nanostrukturierten dünnen Katalysatorschicht, wobei die zusätzliche Schicht wenigstens eines von einem Ionomer, leitfähigen Partikeln, Kohlenstoffpulver, Carbonfasern, Titandioxid, Silica, Nanofasern oder Nanoröhrchen umfasst,
und/oder wobei die Klebstoffschicht des Weiteren wenigstens eines von einem Ionomer, leitfähigen Partikeln, Kohlenstoffpulver, Carbonfasern, Katalysator, Titandioxid, Silica, Nanofasern oder Nanoröhrchen umfasst.

Es folgen 10 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

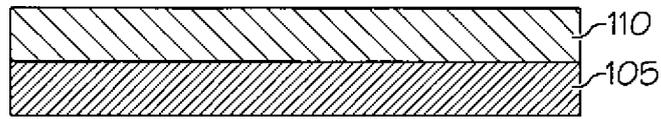


FIG. 1A

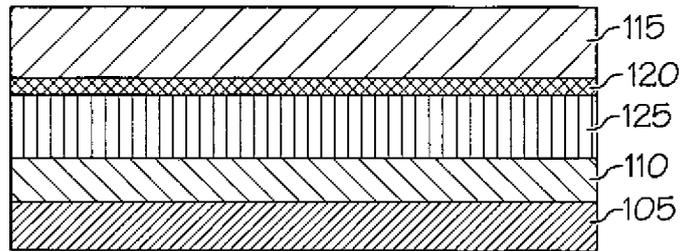


FIG. 1B

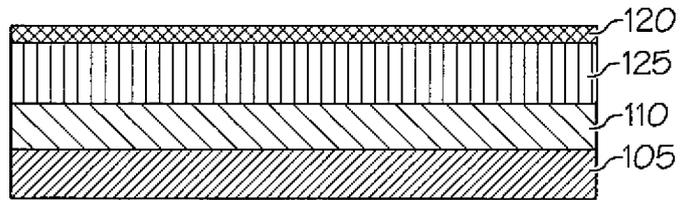


FIG. 1C

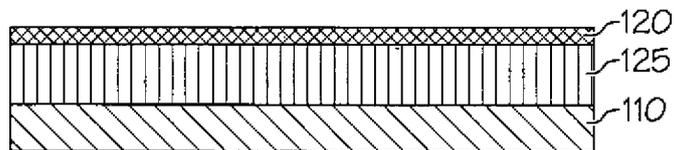


FIG. 1D

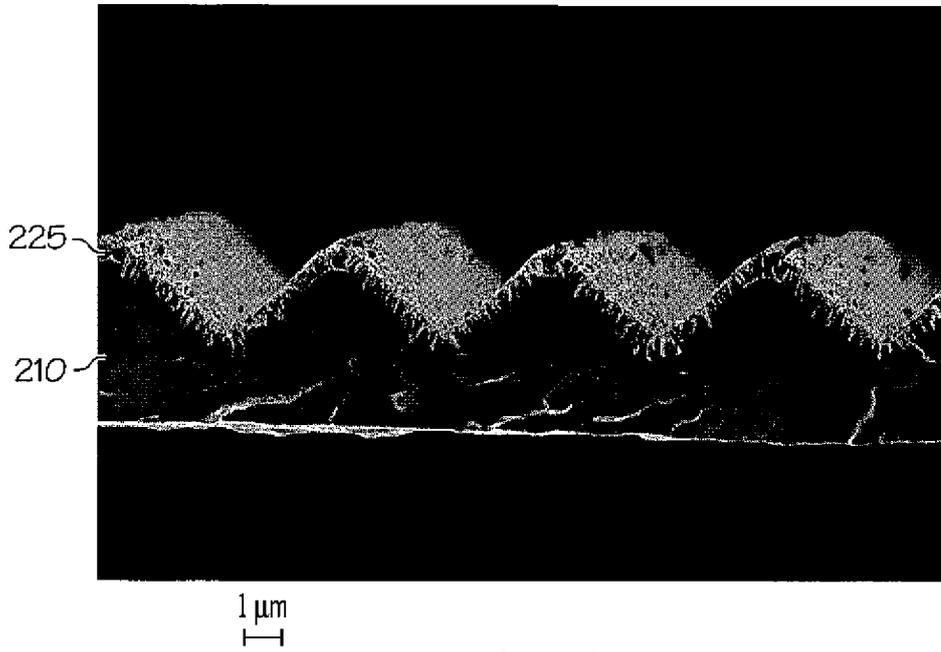


FIG. 2A

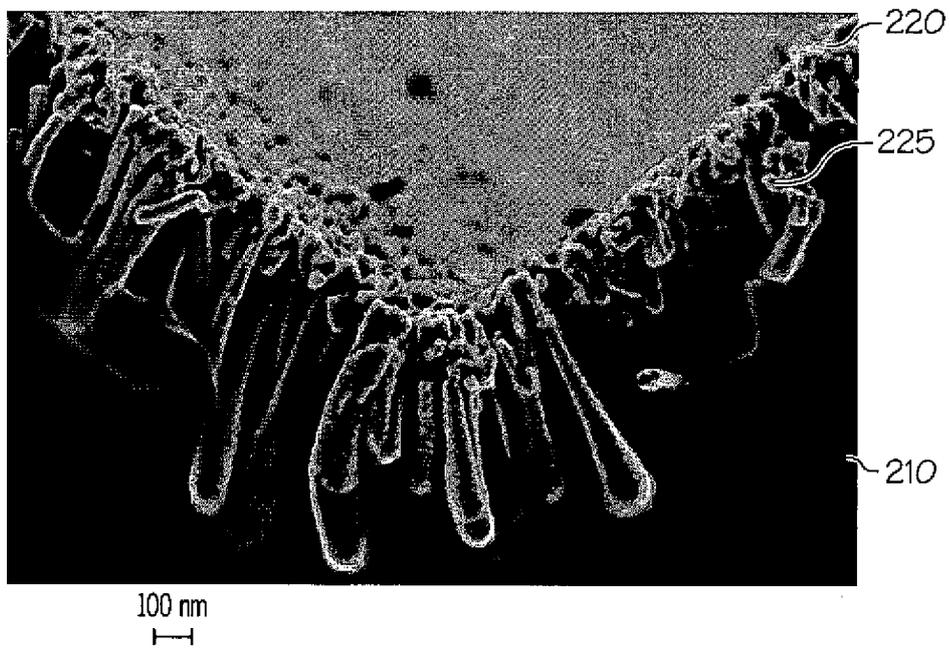


FIG. 2B

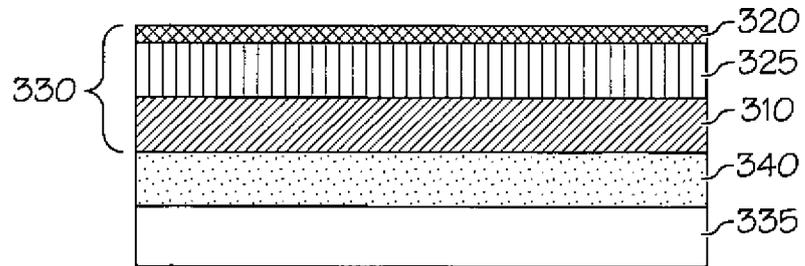


FIG. 3A

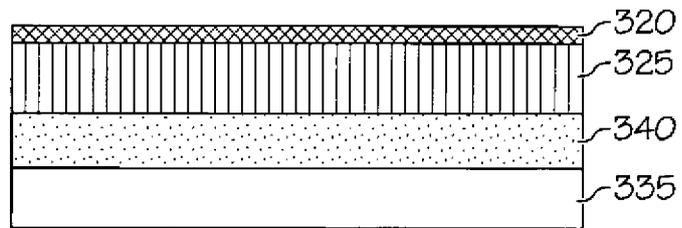


FIG. 3B

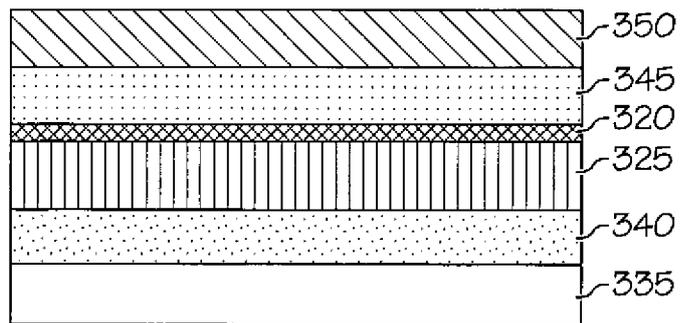


FIG. 3C

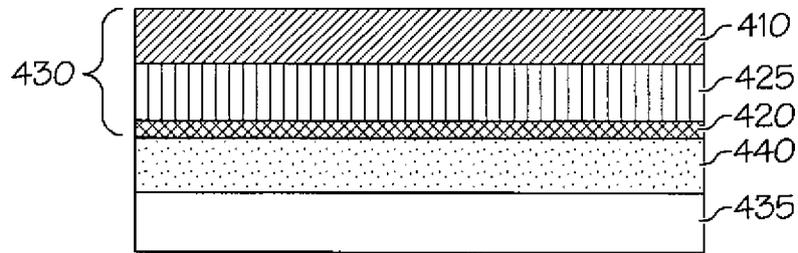


FIG. 4A

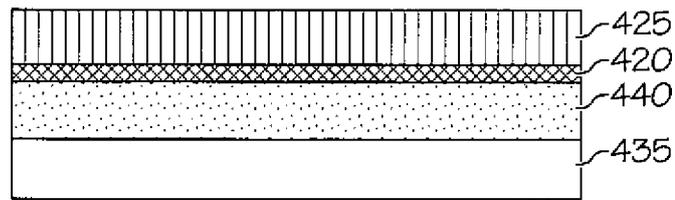


FIG. 4B

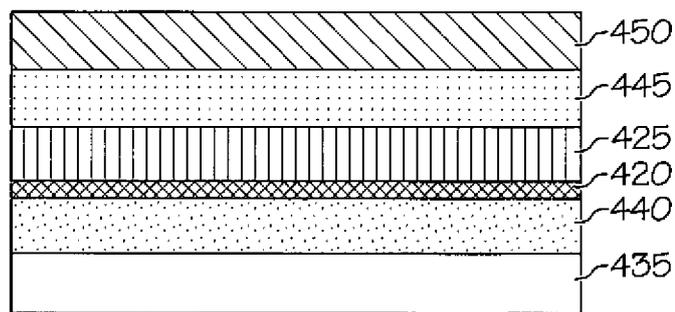


FIG. 4C

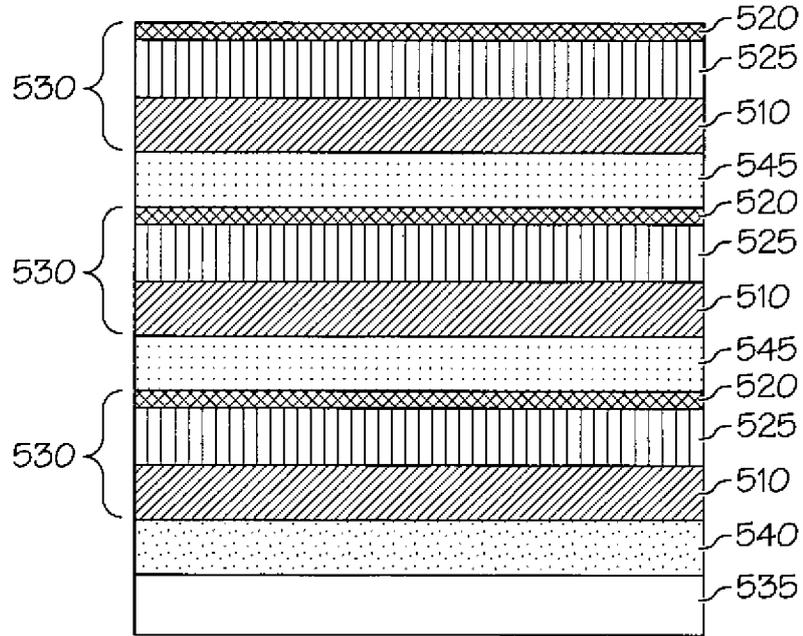


FIG. 5A

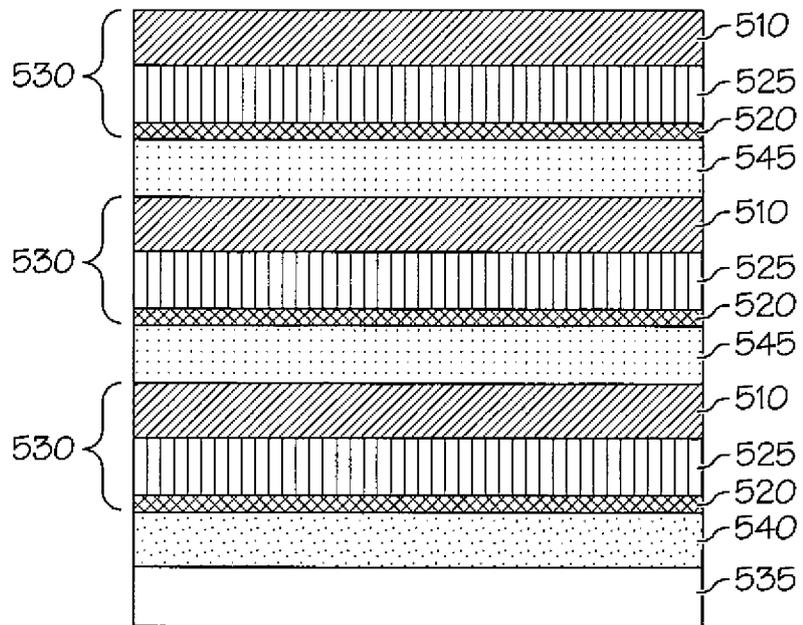


FIG. 5B

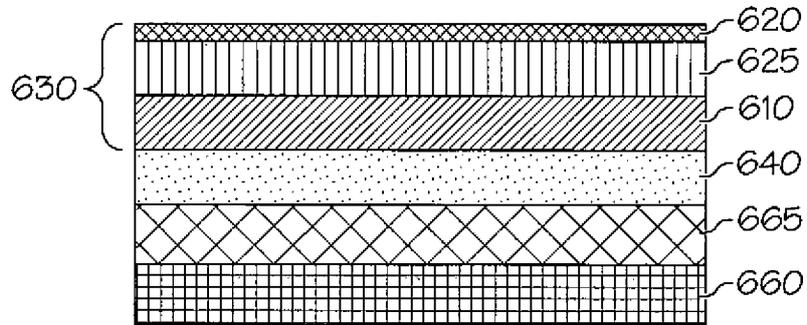


FIG. 6A

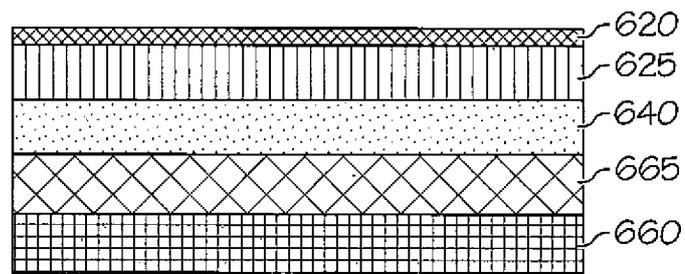


FIG. 6B

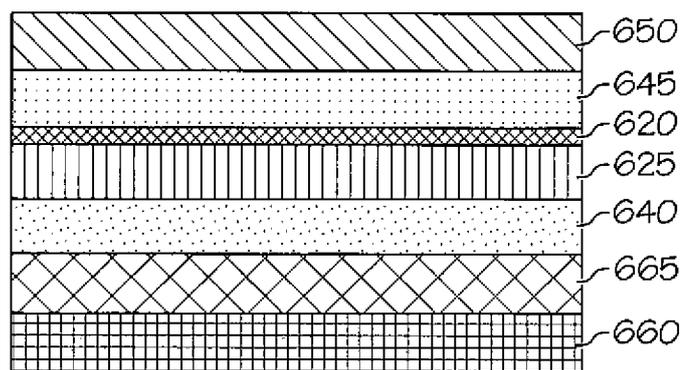


FIG. 6C

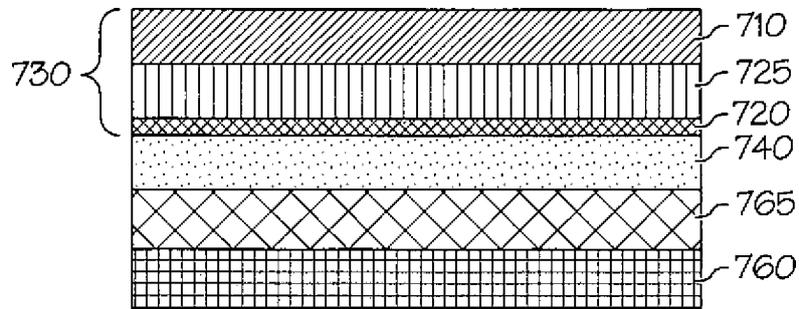


FIG. 7A

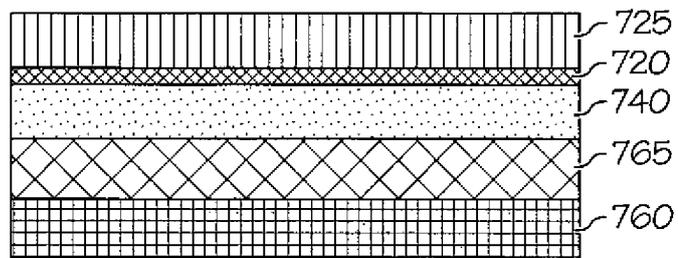


FIG. 7B

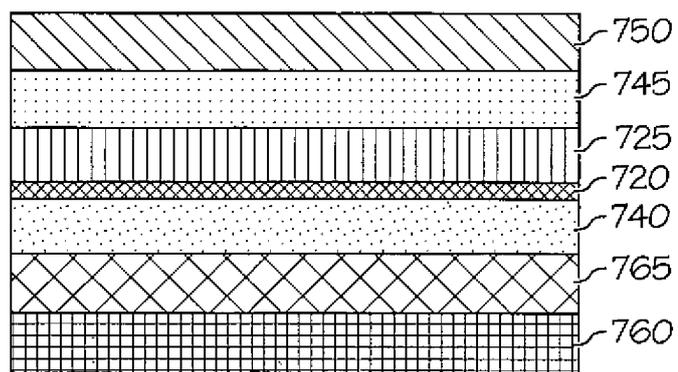


FIG. 7C

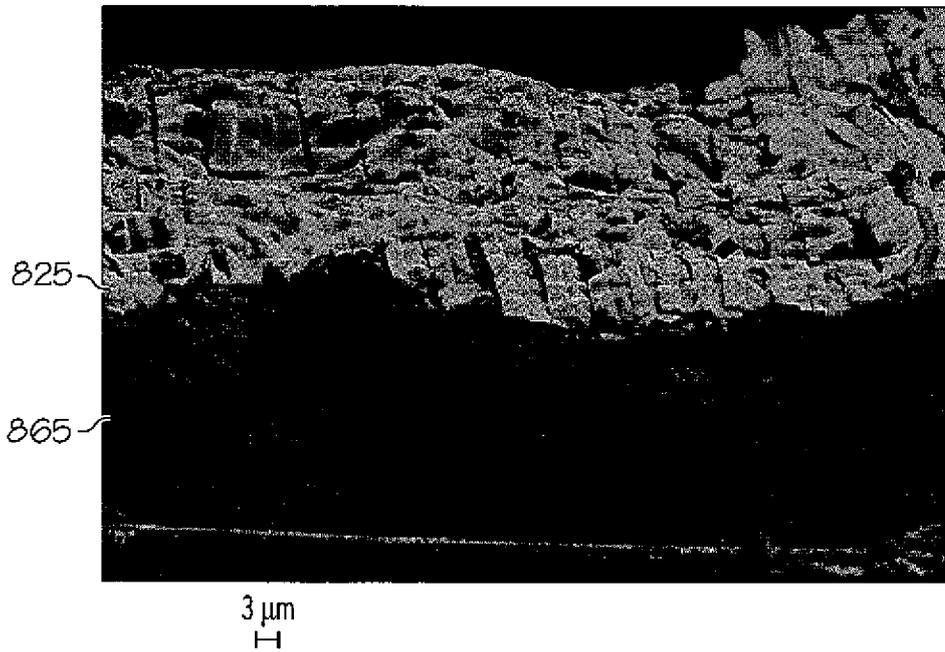


FIG. 8A

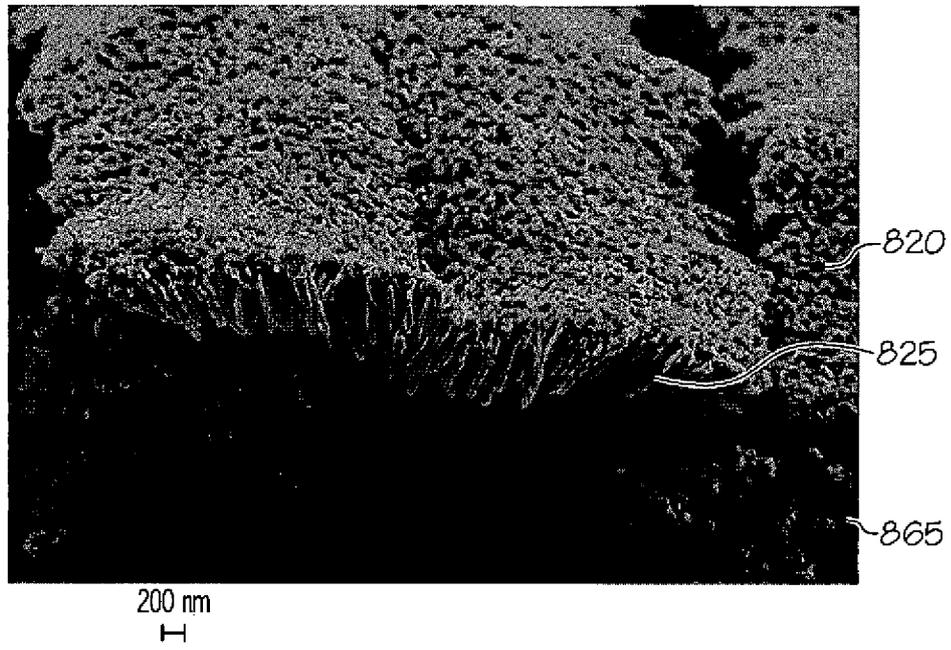


FIG. 8B

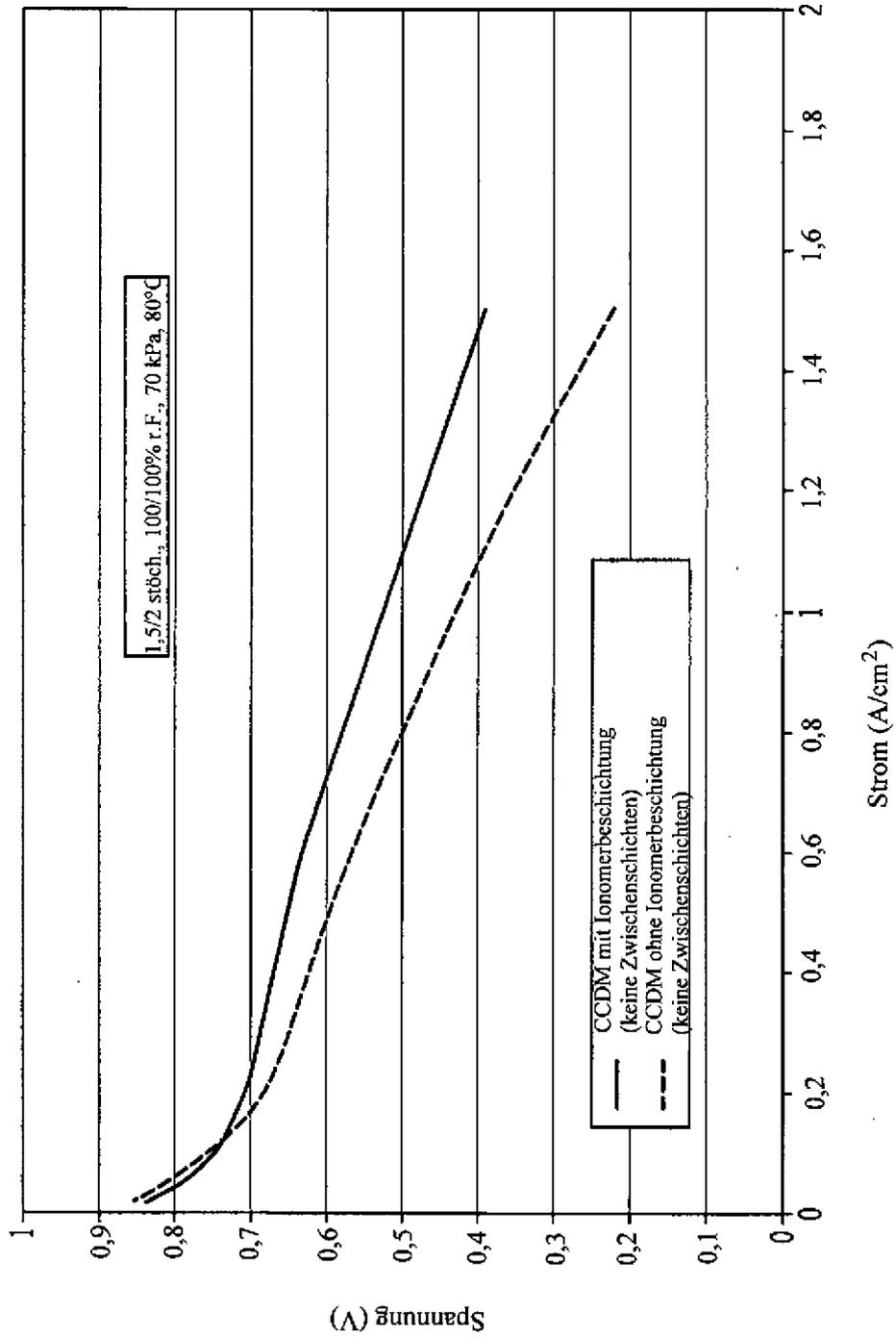


FIG. 9

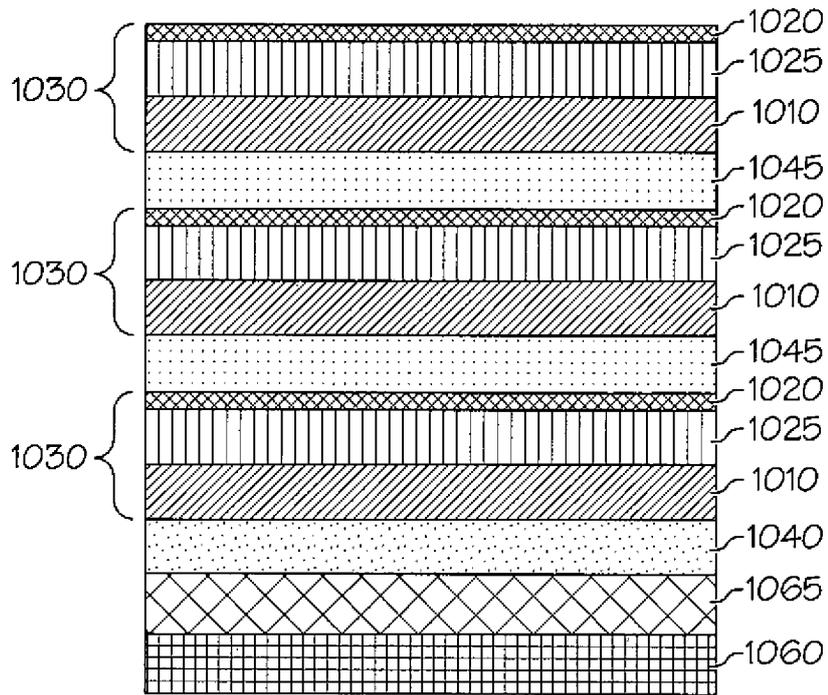


FIG. 10A

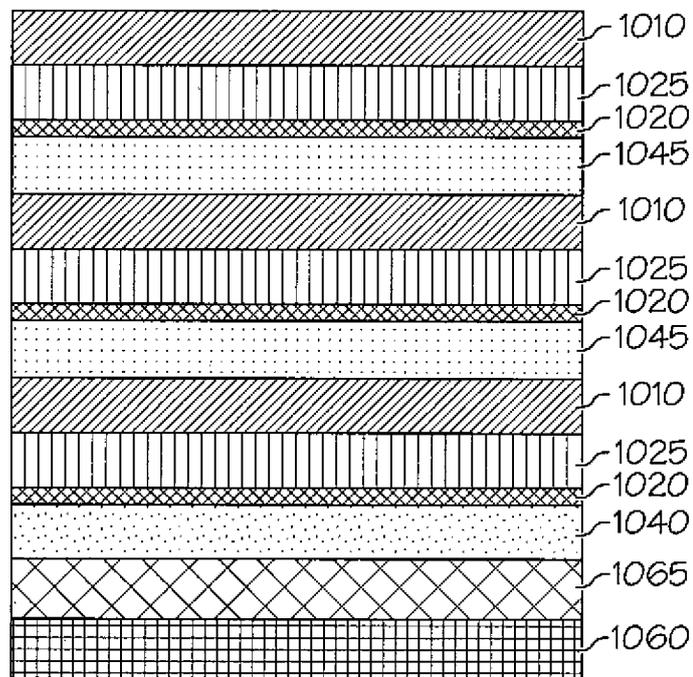


FIG. 10B