

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. Januar 2022 (27.01.2022)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2022/017830 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

H01M 4/92 (2006.01) *B01J 27/24* (2006.01)
H01M 4/96 (2006.01) *B01J 37/00* (2006.01)
B01J 21/18 (2006.01) *H01M 8/1018* (2016.01)
B01J 27/20 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2021/069145

(22) Internationales Anmeldedatum:
09. Juli 2021 (09.07.2021)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2020 119 154.5
21. Juli 2020 (21.07.2020) DE

(71) Anmelder: **BAYERISCHE MOTOREN WERKE AK-
TIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; Petuelring 130, 80809
München (DE).

(72) Erfinder: **ORFANIDI, Alin**; Riesstrasse 58, 80993 Mün-
chen (DE). **OTT, Sebastian**; Lindauer Straße 2, 78464
Konstanz (DE). **STRASSER, Peter**; Straße des 17. Juni
124, 10623 Berlin (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A CATALYST MATERIAL FOR AN ELECTRODE OF AN ELECTROCHEMICAL
CELL

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES KATALYSATORMATERIALS FÜR EINE ELEKTRODE EINER
ELEKTROCHEMISCHEN ZELLE

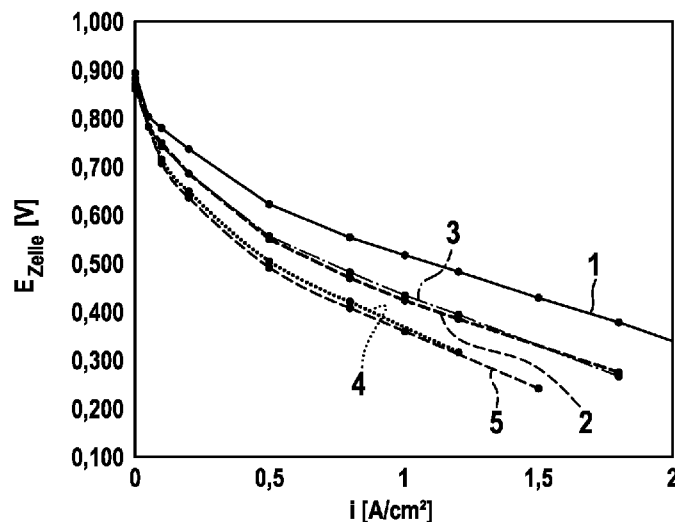


Fig. 1

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a catalyst material for an electrode of an electrochemical cell, comprising a step of doping a carbon material with nitrogen atoms by: bringing a carbon material into contact with urea at a temperature in a temperature range from 550°C to 900°C or bringing a carbon material into contact with cyanamide at a temperature in a temperature range from 700°C to 900°C or bringing an oxidised carbon material into contact with cyanamide at a temperature in a temperature range from 550°C to 650°C or bringing an oxidised carbon material into contact with melamine at a temperature in a temperature range from 550°C to 650°C.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysatormaterials für eine Elektrode einer elektrochemischen Zelle umfassend einen Schritt des Dotierens eines Kohlenstoffmaterials mit Stickstoffatomen durch: in Kontakt bringen eines Kohlenstoffmaterials mit Harnstoff bei einer Temperatur in einem Temperaturbereich von 550 °C bis 900 °C oder in Kontakt bringen eines Kohlenstoffmaterials mit Cyanamid bei einer Temperatur in einem Temperaturbereich von 700 °C bis 900

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2022/017830 A1

RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

°C oder in Kontakt bringen eines oxidierten Kohlenstoffmaterials mit Cyanamid bei einer Temperatur in einem Temperaturbereich von 550 °C bis 650 °C oder in Kontakt bringen eines oxidierten Kohlenstoffmaterials mit Melamin bei einer Temperatur in einem Temperaturbereich von 550 °C bis 650 °C.

Verfahren zur Herstellung eines Katalysatormaterials für eine Elektrode einer elektrochemischen Zelle

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysatormaterials für eine Elektrode einer elektrochemischen Zelle.

Elektrochemische Zellen, wie z.B. Brennstoffzellen oder Elektrolysezellen, werden vermehrt als Energieträger eingesetzt. Eines der häufigsten Probleme von elektrochemischen Zellen ist ihr hoher Leistungsverlust mit der Zeit. Dieser ist gerade in Niedertemperatur-Brennstoffzellen, die eine geringere Katalysatorbeladung aufweisen, sehr deutlich, was eine Ursache in einer inhomogenen Ionomerverteilung hat. Um eine homogene Ionomerverteilung zu erzielen, wurde versucht, Stickstoffatome in das Kohlenstoffgerüst eines Kohlenstoffträgers für den Katalysator einzubauen. Hierzu wurde ein Kohlenstoffmaterial mit gasförmigem NH_3 umgesetzt (siehe z.B. Sebastian Ott et al.: „Ionomer distribution control in porous carbon-supported catalyst layers for high-power and low Pt-loaded proton exchange membrane fuel cells“, Nature Materials, Januar 2020, doi.org/10.1038/s41563-019-0487-0 oder F. Jaouen et al.: „Non-Noble Electrocatalysts for O_2 Reduction: How Does Heat Treatment Affect Their Activity and Structure? Part I. Model for Carbon Black Gasification by NH_3 : Parametric Calibration and Electrochemical Validation“, J. Phys. Chem. C 2007, 111, 5963-5970, 1. Dezember, 2006). Es zeigte sich jedoch, dass eine unter Verwendung des mit NH_3 umgesetzten Kohlenstoffmaterials hergestellte Elektrode keine ausreichend hohe Leistung erbringen konnte.

Ausgehend von diesem Stand der Technik ist es daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysatormaterials für eine Elektrode einer elektrochemischen Zelle anzugeben, mit dem eine dauerhaft hohe Leistung in einer elektrochemischen Zelle erzielt werden kann.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren gemäß Anspruch 1. Die Unteransprüche haben vorteilhafte Weiterbildungen und Ausgestaltungen der Erfindung zum Inhalt.

Demnach wird die Aufgabe durch ein Verfahren gelöst, das einen Schritt des Dotierens eines Kohlenstoffmaterials mit Stickstoffatomen umfasst. Das Dotieren kann dabei auf unterschiedliche Weise ausgeführt werden, nämlich zum einen durch in Kontakt bringen des Kohlenstoffmaterials mit Harnstoff bei einer Temperatur in einem Temperaturbereich von 550 °C bis 900 °C oder durch in Kontakt bringen des Kohlenstoffmaterials mit Cyanamid bei einer Temperatur in einem Temperaturbereich von 700 °C bis 900 °C oder durch in Kontakt bringen eines oxidierten Kohlenstoffmaterials mit Cyanamid bei einer Temperatur in einem Temperaturbereich von 550 °C bis 650 °C oder durch in Kontakt bringen eines oxidierten Kohlenstoffmaterials mit Melamin bei einer Temperatur in einem Temperaturbereich von 550 °C bis 650 °C.

Hierbei ist das Einhalten der angegebenen Temperaturbereiche für die unterschiedlichen Dotierungsmittel wichtig, um eine maximale Leistungsdichte in einer elektrochemischen Zelle zu bewirken, die auch über eine lange Zeit stabil bleibt. Besonders vorteilhaft wird das Dotieren des Kohlenstoffmaterials mit Harnstoff in einem Temperaturbereich um 600 °C oder um 800 °C, also insbesondere von 550 °C bis 650 °C und von 750 °C bis 850 °C ausgeführt. Das Dotieren von nicht oxidiertem Kohlenstoffmaterial unter Verwendung von Cyanamid wird besonders vorteilhaft bei einer Temperatur um 800 °C ausgeführt. Das Dotieren von oxidiertem Kohlenstoffmaterial unter Verwendung von Cyanamid wird besonders vorteilhaft bei einer Temperatur um 600 °C ausgeführt und das Dotieren unter Verwendung von Melamin wird besonders vorteilhaft bei einer Temperatur um 600 °C ausgeführt. Hierdurch können weitere Steigerungen der Leistungsdichte in einer elektrochemischen Zelle erzielt werden.

Bei Verwendung von Melamin als Stickstoffdotierungsmittel bzw. von Cyanamid bei einer Dotierungstemperatur von 600 °C ist es zudem erforderlich, dass das Kohlenstoffmaterial oxidiert ist, also dass vor dem Dotieren eine Oxidation des Kohlenstoffmaterials erfolgt.

Ein auf diese Weise hergestelltes mit Stickstoffatomen dotiertes Kohlenstoffmaterial ist ein hoch leistungsfähiger Träger für Katalysatoren, wie sie üblicherweise in elektrochemischen Zellen verwendet werden. Durch das Dotieren des Kohlenstoffmaterials mit Stickstoffatomen werden Stickstoffatome direkt in das Kohlenstoffgerüst eingebaut. Es werden NH_x -Gruppen gebildet, die während der Herstellung des Katalysatormaterials bzw. der Elektrode positiv geladen werden und somit mit den meist negativ geladenen Gruppen eines ebenfalls in der Herstellung der Elektrode verwendeten Ionomers (insbesondere SO_3 -Gruppen) unter starken Coulomb-Wechselwirkung reagieren können, was zu einer sehr homogenen Verteilung des Ionomers führt, wodurch eine dauerhaft hohe Leistungsdichte erzielt werden kann.

Das mit Stickstoffatomen gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren dotierte Kohlenstoffmaterial wird für die Herstellung eines Katalysators für eine Elektrode einer elektrochemischen Zelle verwendet. Der Katalysator wird dabei z.B. als Katalysatortinte eingesetzt, die z.B. direkt auf eine Membran aufgebracht wird und somit eine Elektrode bilden kann. Der Katalysator wird hierdurch direkt auf die Membran beschichtet.

Gemäß einer vorteilhaften Weiterbildung wird das Dotieren des Kohlenstoffmaterials mit Stickstoffatomen in einem Röhrenofen ausgeführt, da sich hier die Dotierungsreaktion besonders gut steuern lässt und Ressourcen geschont werden können.

Weiter vorteilhaft wird das Dotieren des Kohlenstoffmaterials mit Stickstoffatomen für 1,5 bis 12 Stunden, insbesondere für 2 bis 7 Stunden und insbesondere für 2 bis 4 Stunden ausgeführt. Zu kurze Dotierungszeiten von weniger als 1,5 h können zu einer unzureichenden Stickstoffdotierung führen, während zu lange Dotierungszeiten nicht nur wirtschaftliche Nachteile durch Erhöhung der Reaktionszeiten mit sich bringen, sondern auch zu Zersetzungen des Kohlenstoffmaterials führen können. Dotierungszeiten von 2 bis 4 h und insbesondere von etwa 2,5 h sind zur Überwindung der vorstehenden Nachteile besonders bevorzugt.

Aufgrund sehr guter Leitfähigkeiten bei hoher Temperaturstabilität ist das Kohlenstoffmaterial vorzugsweise ausgewählt aus Ruß, Graphit und graphitisiertem Kohlenstoff. Beispielhafte Kohlenstoffmaterialien sind unter dem Handelsnamen Ketjen Black erhältlich. Ferner weist geeigneter Ruß eine niedrige spezifische Oberfläche von weniger als $200 \text{ m}^2/\text{g}$ Kohlenstoff auf, oder eine mittlere spezifische Oberfläche von 250 bis $600 \text{ m}^2/\text{g}$ Kohlenstoff oder eine hohe spezifische Oberfläche von mehr als $600 \text{ m}^2/\text{g}$ Kohlenstoff. Geeigneter graphitisierter Kohlenstoff weist eine niedrige spezifische Oberfläche von weniger als $200 \text{ m}^2/\text{g}$ Kohlenstoff auf, oder eine mittlere spezifische Oberfläche von 250 bis $600 \text{ m}^2/\text{g}$ Kohlenstoff oder eine hohe spezifische Oberfläche von mehr als $600 \text{ m}^2/\text{g}$ Kohlenstoff. Die spezifische Oberfläche wird dabei mittels Gasadsorptionsisothermen nach dem BET-Verfahren bestimmt.

Um etwaige Reaktionsrückstände der Dotierungsreaktion zu entfernen, kann vorteilhaft ein Schritt des Waschens des dotierten Kohlenstoffmaterials mit Wasser vorgesehen sein. Auch kann das dotierte Kohlenstoffmaterial im Anschluss an das Waschen vor der Weiterverarbeitung oder Lagerung getrocknet werden.

Um die Leistungsdichte einer mit dem dotierten Kohlenstoffmaterial hergestellten Elektrode in einer elektrochemischen Zelle weiter zu verbessern, ist gemäß einer weiteren vorteilhaften Weiterbildung vorgesehen, dass das Kohlenstoffmaterial bei Verwendung von Cyanamid zum Dotieren vor dem Dotieren mit Stickstoffatomen oxidiert wird.

Das Oxidieren des Kohlenstoffmaterials, z.B. für die Dotierung mit Melamin aber auch für die Dotierung mit Cyanamid bei $550 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $650 \text{ }^\circ\text{C}$ kann dabei insbesondere durch Umsetzung des Kohlenstoffmaterials mit einer 70 Gew.-%igen wässrigen HNO_3 -Lösung unter Rückfluss ausgeführt werden. Die Reaktionszeit hierfür beträgt vorteilhafterweise 15 min bis 3 h und insbesondere 30 min bis 60 min.

Zur Verbesserung der katalytischen Eigenschaften des Katalysatormaterials für eine Elektrode einer elektrochemischen Zelle, wird zu dem mit Stickstoffatomen

dotierten Kohlenstoffmaterial vorzugsweise ein katalytisch aktives Metall, wie insbesondere Platin und/oder eine platinhaltige Legierung zugefügt. Durch das erfindungsgemäße Verfahren bleibt die Porenstruktur aus Mesoporen und Microporen des Kohlenstoffmaterials nahezu vollständig erhalten, so dass das katalytisch aktive Metall sehr einfach imprägniert werden kann und dauerhaft stabil am Kohlenstoffmaterial haftet, wodurch die Leistungsdichte einer elektrochemischen Zelle weiter erhöht werden kann.

Aus vorstehenden Gründen ist es daher auch von Vorteil, dass ein Gehalt an Platin oder platinhaltiger Legierung, bezogen auf das Gesamtgewicht des mit Stickstoffatomen dotierten Kohlenstoffmaterials 5 bis 50 Gew.-% beträgt.

Um eine besonders gute Verbindung zum Ionomer bereitzustellen, wird das Dotierens des Kohlenstoffmaterials mit Stickstoffatomen vorteilhaft so ausgeführt, dass das Kohlenstoffmaterial mit 0,4 Gew.-% bis 2 Gew.-%, insbesondere mit 0,8 Gew.-% bis 1,5 Gew.-% Stickstoff dotiert wird.

Besonders vorteilhaft wird die Elektrode als Kathode ausgebildet und weiter vorteilhaft als Kathode für eine Brennstoffzelle.

Weitere Einzelheiten, Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung und den Figuren. Es zeigen:

Figur 1 ein Diagramm veranschaulichend Leistungsdichten einer elektrochemischen Zelle unter Verwendung von bei 600 °C mit unterschiedlichen Dotierungsmitteln dotierten Kohlenstoffmaterialien,

Figur 2 ein Diagramm veranschaulichend Leistungsdichten einer elektrochemischen Zelle unter Verwendung von bei 800 °C mit unterschiedlichen Dotierungsmitteln dotierten Kohlenstoffmaterialien und

Figur 3 ein Diagramm veranschaulichend Leistungsdichten einer elektrochemischen Zelle unter Verwendung von bei 600 °C mit

unterschiedlichen Dotierungsmitteln dotierten oxidierten Kohlenstoffmaterialien.

Im Detail zeigt das Diagramm in Figur 1 die Leistungsdichten i von elektrochemischen Zellen, gemessen in A/cm^2 gegen die Spannung in Volt. Die Temperatur der Zelle betrug $90\text{ }^{\circ}C$ und der Druck betrug $170\text{ kPa}_{a,c}$. Sofern nicht explizit anderweitig definiert, beziehen sich alle %-Angaben auf Gewichts% (Gew.-%).

Die Zelle wurde wie folgt hergestellt:

1. Katalysatorherstellung

Zunächst wurde kommerziell erhältliches Ketjenblack EC-300J (Hersteller: Akzo Nobel) mit 100 ml wässriger 70 Gew.-%-iger HNO_3 -Lösung unter Rückfluss für 0,5 Stunden gerührt, wobei zum Herstellen des Rückflusses ein Ölbad verwendet wurde, das mit einer Temperatur von $70^{\circ}C$ geheizt wurde. Nach der Reaktionszeit wurde der oxidierte Kohlenstoff filtriert und mit heißem Wasser gewaschen, um alle Rückstände der Säure zu entfernen. Danach wurde der oxidierte Kohlenstoff in einem Ofen getrocknet.

Anschließend wurde der oxidierte Kohlenstoff (siehe für Einzelheiten die nachstehende Tabelle) mit unterschiedlichen Stickstoffquellen gemischt (also mit Melamin, Harnstoff oder Cyanamid). Ebenfalls in der nachstehenden Tabelle gezeigt sind das Verhältnis an Kohlenstoff zu Stickstoffquelle.

Die Mischung wurde dann einem Röhrenofen unter konstantem Stickstofffluss bei den jeweils angegebenen Temperaturen (siehe $T_{set}\text{ }^{\circ}C$) mit einer Heizrate vom 400 K/h aufgeheizt und für 2,5 Stunden gehalten.

Danach wurde unter Verwendung des oxidierten und dotierten Kohlenstoffs ein Katalysator hergestellt, indem Platin auf dem jeweiligen Kohlenstoff mittels eines Polyol-Verfahrens abgeschieden wurde. Das Polyolverfahren umfasste das Mischen von 300 mg funktionalisiertem Kohlenstoff mit 200 ml Ethylenglycol, 100 ml entionisiertem Wasser und 1,35 ml einer 0,25 Mol/L konzentrierten H_2PtCl_6 -Lösung. Die erhaltene Dispersion wurde zunächst für 18 Stunden bei 25

°C und dann für 2 Stunden unter Rückfluss bei 120 °C gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde der Katalysator abfiltriert und mit heißem Wasser gewaschen, um Reaktionsrückstände und Spuren von Chlorid zu entfernen. Das erhaltene Katalysatorpulver wurde sodann in einem Vakuumofen getrocknet.

Die nachstehende Tabelle gibt eine Übersicht über die durchgeführten Versuche:

Stickstoffquelle	Melamin			Cyanamid			Harnstoff		
Temperatur [°C]	600	600	800	600	600	800	600	600	800
Oxidation mit HNO ₃	nein	ja	nein	nein	ja	nein	nein	ja	nein
Gew.-% Stickstoff	0,93	1,13	0,73	0,95	1,29	0,78	0,90	1,29	0,60
mol Stickstoff- Quelle / mol Kohlenstoff	6,9	3,4	43,0	6,0	2,9	30,4	56,2	29,6	154,8

2. Zellherstellung

Alle hergestellten Membranelektrodenanordnungen wurden nach einem Decal-Übertragungsverfahren hergestellt. Hierzu wurden Katalysatortinten hergestellt durch Mischen eines wie oben hergestellten Katalysatorpulvers mit Wasser gefolgt von 1-Propanol und mindestens einer Wasser enthaltenden Ionomerdispersion (725 EW 3M Trockenpulver dispergiert in 40 % H₂O/60 % 1-Propanol, was in einer 18 Gew.-%igen Ionomerlösung resultierte). Danach wurden die Katalysatortinten auf PTFE mittels einer Mayer-Stange beschichtet. Das beschichtete Decal wurde anschließend getrocknet.

Für beide Elektroden wurde das Ionomer Kohlenstoff Gewichtsverhältnis (I/C) auf 0.65 eingestellt. Für den Kathodenkatalysator wurde der Katalysator mit dem

modifizierten Stickstoff eingesetzt (Melamin, Harnstoff, Cyanamid), wobei auf dem Kohlenstoffträger 20 Gew.-%Pt abgeschieden waren. Die Stickstoff-Gewichts% aller Kohlenstoffe bewegten sich in einem Bereich zwischen 0,8 bis 1,2 Gew.-% Stickstoff.

Alle Anodenelektroden enthielten 30 Gew.-% Pt auf graphitisiertem Ketjenblack (TEC10EA30E, vertrieben von Tanaka Kikinzoco).

Die Pt Beladung der Kathodenelektroden betrug $0.11 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ mit einer nominalen Schichtdicke von etwa $14 \mu\text{m}$ wenn 20 Gew.-%ige Pt/C-modifizierte (= N-dotierter Kohlenstoff) verwendet wurde. Alle Anoden waren mit etwa $0.1 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ beladen, wenn 30 Gew.-%ige Pt/C (nicht modifizierter Kohlenstoff = nicht N-dotierter Kohlenstoff) verwendet wurde.

5 cm^2 große MEAs wurden durch Heisspressen einer $10 \mu\text{m}$ dicken Membran (Gore MX20.10), die zwischen wie oben hergestellte Anodendecals und Kathodendecals angeordnet wurde bei 155°C für 3min und einer anschließenden Kraftaufbringung von $0,24 \text{ kN}/\text{cm}^2$ hergestellt. Die MEAs wurden danach zwischen zwei Dichtungen ($200 \times 200 \text{ mm}$, $25 \mu\text{m}$ PEN-Folie, CMC 61325 beschichtet mit einem wärmeaktivierbaren Klebstoff (ungefähre Dicke: $15 \mu\text{m}$) von CMC Klebtechnik, Deutschland) laminiert, so dass eine aktive MEA-Fläche von 5 cm^2 ($50 \times 10 \text{ mm}$) resultierte.

Alle Tests wurden unter Verwendung einer Einzelzellenteststation durchgeführt, die eine modifizierte Einzelzellen-Hardware verwendete (Tandem Technologies Ltd.), ausgestattet mit 14 Serpentinakanäle enthaltenden Graphitkanal-Komposit-Flussfeldern. Der Anpressdruck der Zelle wurde auf 9bar eingestellt und die Kompression der Gasdiffusionsschichten (SGL 29BC in beiden Elektroden, Anode und Kathode) wurde auf 20 % unter Verwendung nicht zusammendrückbarer Glasfaser-PTFE Dichtungen (Fiberflon) eingestellt.

Die Polarisationskurven der Figuren 1 bis 3 wurden bei einer Zelltemperatur von 90° und einer relativen Feuchtigkeit (RH) at 30% RH aufgenommen.

Der Fluss blieb konstant bei 1000 nccm H_2 auf der Anodenseite und 2000 nccm Luft auf der Kathodenseite, während der Auslassdruck auf beiden Seiten auf 170kPa eingestellt wurde. Die sehr geringe produzierte Menge an Wasser und der Überschuss an Reaktionsgasen sicherten, dass die Einlassfeuchtigkeit (RH) der Auslassfeuchtigkeit (RH) entsprach, wobei auch ein Druckverlust über die aktive Fläche der MEA von etwa 1kPa mitberücksichtigt wurde.

Kurve 1 zeigt die Testergebnisse einer elektrochemischen Zelle, in der ein Kohlenstoffmaterial verwendet wurde, das mit Harnstoff bei einer Temperatur von 600 °C dotiert wurde.

Kurve 2 zeigt die Testergebnisse einer elektrochemischen Zelle, in der ein Kohlenstoffmaterial verwendet wurde, das mit Melamin bei einer Temperatur von 600 °C dotiert wurde.

Kurve 3 zeigt die Testergebnisse einer elektrochemischen Zelle, in der ein Kohlenstoffmaterial verwendet wurde, das mit NH_3 bei einer Temperatur von 600 °C dotiert wurde.

Kurve 4 zeigt die Testergebnisse einer elektrochemischen Zelle, in der dasselbe Kohlenstoffmaterial wie für die vorstehenden elektrochemischen Zellen verwendet wurde, jedoch ohne Stickstoffdotierung.

Kurve 5 zeigt die Testergebnisse einer elektrochemischen Zelle, in der ein Kohlenstoffmaterial verwendet wurde, das mit Cyanamid bei einer Temperatur von 600 °C dotiert wurde.

Aus dem Diagramm aus Figur 1 kann abgeleitet werden, dass die Verwendung von mit Harnstoff bei 600 °C dotiertem Kohlenstoffmaterial wesentlich bessere und damit höhere Leistungsdichten erzielt als alle übrigen dotierten Kohlenstoffmaterialien und insbesondere auch das Kohlenstoffmaterial, das mit NH_3 dotiert wurde und das als Vergleichsbeispiel dient.

Figur 2 zeigt ein Diagramm, in dem die Leistungsdichten von elektrochemischen Zellen i , gemessen in A/cm^2 gegen die Spannung in Volt aufgetragen ist. Die

elektrochemischen Zellen wurden analog denjenigen aus Figur 1 hergestellt und vermessen.

Kurve 1 zeigt die Testergebnisse einer elektrochemischen Zelle, in der ein Kohlenstoffmaterial verwendet wurde, das mit Cyanamid bei einer Temperatur von 800 °C dotiert wurde.

Kurve 2 zeigt die Testergebnisse einer elektrochemischen Zelle, in der ein Kohlenstoffmaterial verwendet wurde, das mit Harnstoff bei einer Temperatur von 800 °C dotiert wurde.

Kurve 3 zeigt die Testergebnisse einer elektrochemischen Zelle, in der ein Kohlenstoffmaterial verwendet wurde, das mit NH_3 bei einer Temperatur von 800 °C dotiert wurde.

Kurve 4 zeigt die Testergebnisse einer elektrochemischen Zelle, in der ein Kohlenstoffmaterial verwendet wurde, das mit Melamin bei einer Temperatur von 800 °C dotiert wurde.

Kurve 5 zeigt die Testergebnisse einer elektrochemischen Zelle, in der dasselbe Kohlenstoffmaterial wie für die vorstehenden elektrochemischen Zellen verwendet wurde, jedoch ohne Stickstoffdotierung.

Aus dem Diagramm aus Figur 2 kann abgeleitet werden, dass die Verwendung von mit Harnstoff und Cyanamid bei 800 °C dotiertem Kohlenstoffmaterial wesentlich bessere und damit höhere Leistungsdichten erzielt als alle übrigen dotierten Kohlenstoffmaterialien und insbesondere auch das Kohlenstoffmaterial, das mit NH_3 dotiert wurde und das als Vergleichsbeispiel dient. Zudem zeigten Kohlenstoffmaterialien von alle Dotierungsmaterialien vorteilhafte Verbesserungen der Leistungsdichten im Vergleich zum undotierten Kohlenstoffmaterial.

Figur 3 zeigt ein Diagramm, in dem die Leistungsdichten von elektrochemischen Zellen i , gemessen in A/cm^2 gegen die Spannung in Volt aufgetragen ist. Die elektrochemischen Zellen wurden analog denjenigen aus Figur 1 hergestellt und vermessen, jedoch mit dem Unterschied, dass das Kohlenstoffmaterial vor dem

Dotieren oxidiert wurde, und zwar für 30 min mit einer 70 Gew.-%igen wässrigen HNO_3 -Lösung unter Rückfluss, wobei das oxidierte Kohlenstoffmaterial vor dem Dotieren gewaschen wurde, um Überreste der Oxidationsreagenzien zu entfernen.

Kurve 1 zeigt die Testergebnisse einer elektrochemischen Zelle, in der ein oxidiertes Kohlenstoffmaterial verwendet wurde, das mit Cyanamid bei einer Temperatur von 600 °C dotiert wurde.

Kurve 2 zeigt die Testergebnisse einer elektrochemischen Zelle, in der ein oxidiertes Kohlenstoffmaterial verwendet wurde, das mit Melamin bei einer Temperatur von 600 °C dotiert wurde.

Kurve 3 zeigt die Testergebnisse einer elektrochemischen Zelle, in der ein oxidiertes Kohlenstoffmaterial verwendet wurde, das mit NH_3 bei einer Temperatur von 600 °C dotiert wurde.

Kurve 4 zeigt die Testergebnisse einer elektrochemischen Zelle, in der ein oxidiertes Kohlenstoffmaterial verwendet wurde, das mit Melamin bei einer Temperatur von 600 °C dotiert wurde.

Kurve 5 zeigt die Testergebnisse einer elektrochemischen Zelle, in der dasselbe oxidiertes Kohlenstoffmaterial wie für die vorstehenden elektrochemischen Zellen verwendet wurde, jedoch ohne Stickstoffdotierung.

Aus dem Diagramm aus Figur 3 kann abgeleitet werden, dass die Verwendung von mit Cyanamid oder Melamin bei 600 °C dotiertem oxidiertem Kohlenstoffmaterial wesentlich bessere und damit höhere Leistungsdichten erzielt als alle übrigen oxidierten und dotierten Kohlenstoffmaterialien und insbesondere auch das Kohlenstoffmaterial, das mit NH_3 dotiert wurde und das als Vergleichsbeispiel dient. Zudem zeigten oxidierte Kohlenstoffmaterialien von alle Dotierungsmaterialien vorteilhafte Verbesserungen der Leistungsdichten im Vergleich zum oxidierten aber undotierten Kohlenstoffmaterial.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines Katalysatormaterials für eine Elektrode einer elektrochemischen Zelle umfassend einen Schritt des Dotierens eines Kohlenstoffmaterials mit Stickstoffatomen durch:
 - in Kontakt bringen eines Kohlenstoffmaterials mit Harnstoff bei einer Temperatur in einem Temperaturbereich von 550 °C bis 900 °C oder
 - in Kontakt bringen eines Kohlenstoffmaterials mit Cyanamid bei einer Temperatur in einem Temperaturbereich von 700 °C bis 900 °C oder
 - in Kontakt bringen eines oxidierten Kohlenstoffmaterials mit Cyanamid bei einer Temperatur in einem Temperaturbereich von 550 °C bis 650 °C oder
 - in Kontakt bringen eines oxidierten Kohlenstoffmaterials mit Melamin bei einer Temperatur in einem Temperaturbereich von 550 °C bis 650 °C.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Dotieren des Kohlenstoffmaterials mit Stickstoffatomen in einem Röhrenofen ausgeführt wird.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Dotieren des Kohlenstoffmaterials mit Stickstoffatomen für 1,5 bis 12 Stunden, insbesondere für 2 bis 7 Stunden und insbesondere für 2 bis 4 Stunden ausgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Kohlenstoffmaterial ausgewählt ist aus Ruß, Graphit, graphitisiertem Kohlenstoff.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, ferner umfassend einen Schritt des Waschens des dotierten Kohlenstoffmaterials mit Wasser.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Oxidieren des Kohlenstoffmaterials durch Umsetzung des Kohlenstoffmaterials mit einer 70 Gew.-%igen wässrigen HNO₃-Lösung unter Rückfluss ausgeführt wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, ferner umfassend einen Schritt des Zufügens von Platin oder einer platinhaltigen Legierung zu dem mit Stickstoffatomen dotierten Kohlenstoffmaterial.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei ein Gehalt an Platin oder platinhaltiger Legierung, bezogen auf das mit Stickstoffatomen dotierte Kohlenstoffmaterial 5 bis 50 Gew.-% beträgt.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Dotieren des Kohlenstoffmaterials mit Stickstoffatomen so ausgeführt wird, dass das Kohlenstoffmaterial mit 0,4 Gew.-% bis 2 Gew.-%, insbesondere mit 0,8 Gew.-% bis 1,5 Gew.-% Stickstoff dotiert wird.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Elektrode als Kathode ausgebildet wird.

1 / 2

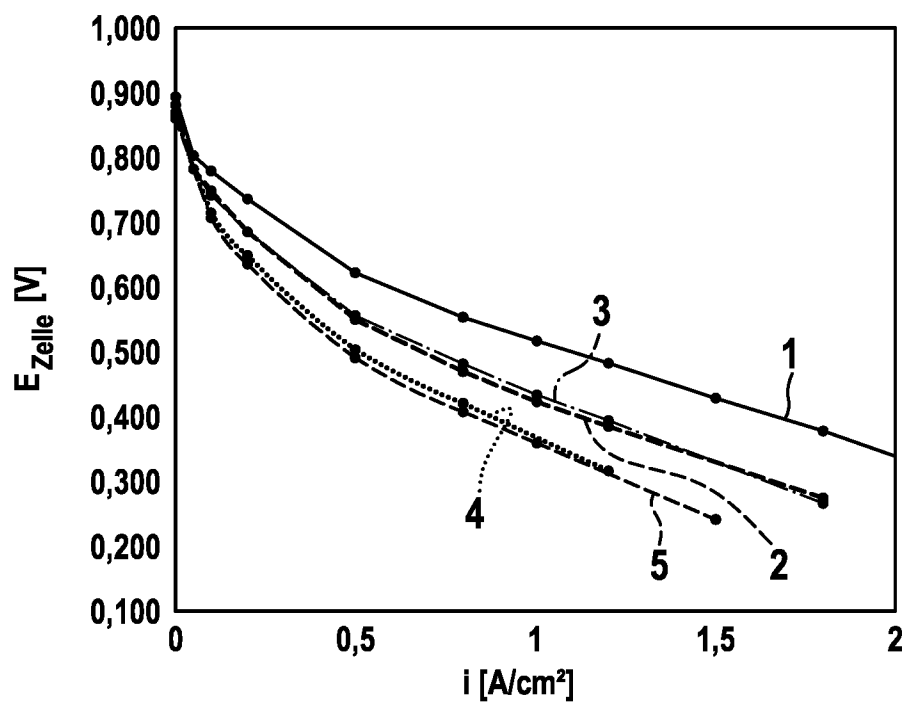


Fig. 1

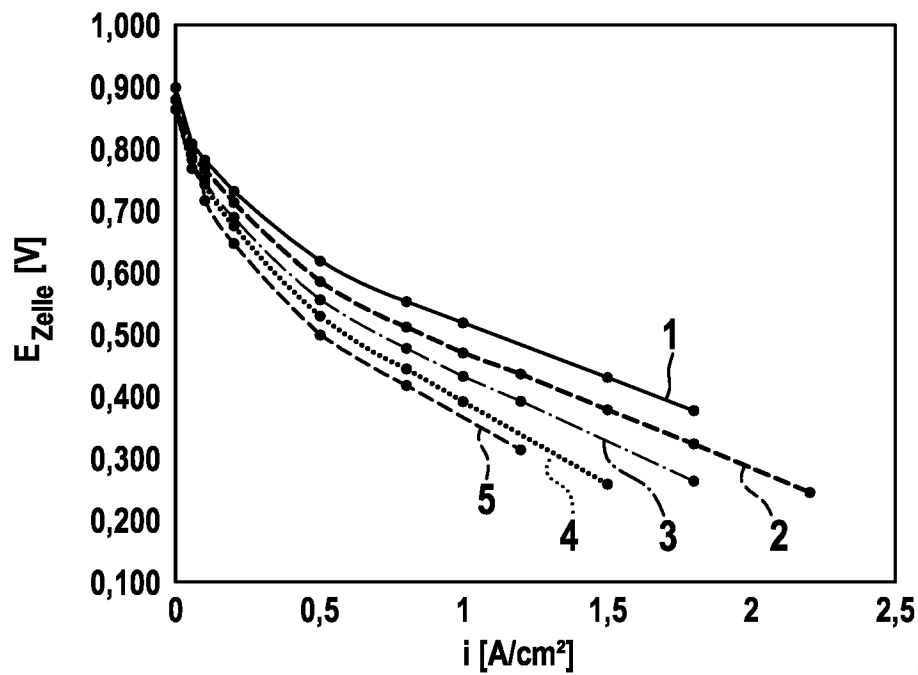


Fig. 2

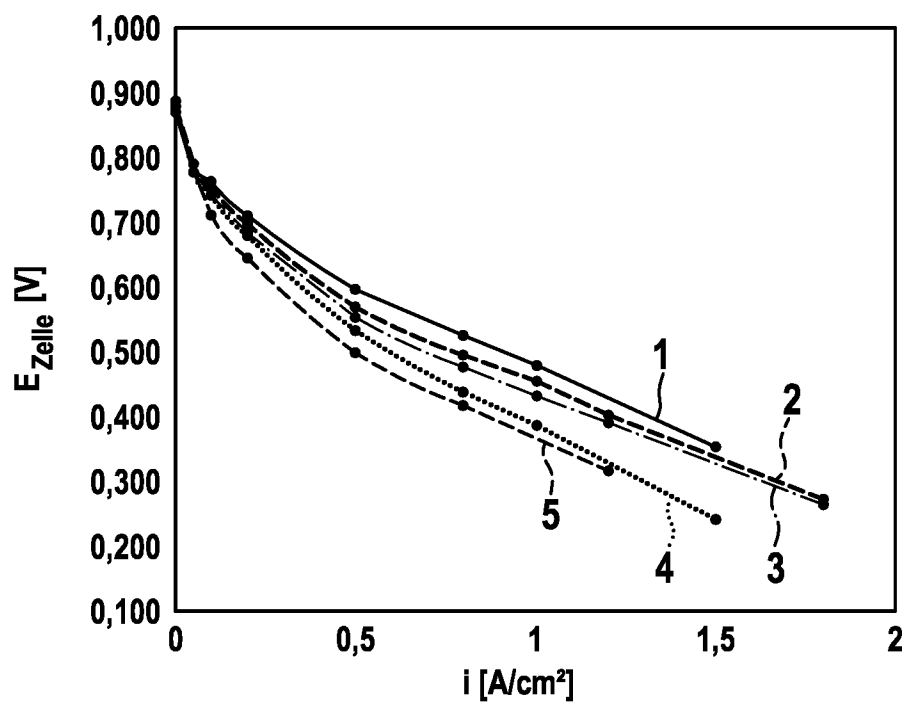


Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2021/069145

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 4/92(2006.01)i; H01M 4/96(2006.01)i; B01J 21/18(2006.01)i; B01J 27/20(2006.01)i; B01J 27/24(2006.01)i; B01J 37/00(2006.01)i; H01M 8/1018(2016.01)n According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC														
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M; B01J Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>TACHIBANA NAOKI ET AL. "Highly porous nitrogen-doped carbon nanoparticles synthesized via simple thermal treatment and their electrocatalytic activity for oxygen reduction reaction" <i>CARBON, ELSEVIER OXFORD, GB</i>, Vol. 115, 16 January 2017 (2017-01-16), pages 515-525 DOI: 10.1016/J.CARBON.2017.01.034 ISSN: 0008-6223, XP029924135</td> <td>1-6,9,10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>abstract page 516, left-hand column, line 51 - page 523, right-hand column, line 16; figure 1</td> <td>7,8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>YANG HEENA ET AL. "Nitrogen-doped carbon black supported Pt-M (M = Pd, Fe, Ni) alloy catalysts for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell" <i>MATERIALS TODAY ENERGY</i>, Vol. 13, 01 September 2019 (2019-09-01), pages 374-381, Retrieved from the Internet: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468606919301200/pdf?md5=bb2ae4d4d2b12ea32cbcb2d489200aab&pid=1-s2.0-S2468606919301200-main.pdf DOI: 10.1016/j.mtener.2019.06.007 ISSN: 2468-6069, XP055856126 abstract page 375, left-hand column, line 26 - page 380, left-hand column, line 24</td> <td>7,8</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	TACHIBANA NAOKI ET AL. "Highly porous nitrogen-doped carbon nanoparticles synthesized via simple thermal treatment and their electrocatalytic activity for oxygen reduction reaction" <i>CARBON, ELSEVIER OXFORD, GB</i> , Vol. 115, 16 January 2017 (2017-01-16), pages 515-525 DOI: 10.1016/J.CARBON.2017.01.034 ISSN: 0008-6223, XP029924135	1-6,9,10	Y	abstract page 516, left-hand column, line 51 - page 523, right-hand column, line 16; figure 1	7,8	Y	YANG HEENA ET AL. "Nitrogen-doped carbon black supported Pt-M (M = Pd, Fe, Ni) alloy catalysts for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell" <i>MATERIALS TODAY ENERGY</i> , Vol. 13, 01 September 2019 (2019-09-01), pages 374-381, Retrieved from the Internet: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468606919301200/pdf?md5=bb2ae4d4d2b12ea32cbcb2d489200aab&pid=1-s2.0-S2468606919301200-main.pdf DOI: 10.1016/j.mtener.2019.06.007 ISSN: 2468-6069, XP055856126 abstract page 375, left-hand column, line 26 - page 380, left-hand column, line 24	7,8
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X	TACHIBANA NAOKI ET AL. "Highly porous nitrogen-doped carbon nanoparticles synthesized via simple thermal treatment and their electrocatalytic activity for oxygen reduction reaction" <i>CARBON, ELSEVIER OXFORD, GB</i> , Vol. 115, 16 January 2017 (2017-01-16), pages 515-525 DOI: 10.1016/J.CARBON.2017.01.034 ISSN: 0008-6223, XP029924135	1-6,9,10												
Y	abstract page 516, left-hand column, line 51 - page 523, right-hand column, line 16; figure 1	7,8												
Y	YANG HEENA ET AL. "Nitrogen-doped carbon black supported Pt-M (M = Pd, Fe, Ni) alloy catalysts for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell" <i>MATERIALS TODAY ENERGY</i> , Vol. 13, 01 September 2019 (2019-09-01), pages 374-381, Retrieved from the Internet: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468606919301200/pdf?md5=bb2ae4d4d2b12ea32cbcb2d489200aab&pid=1-s2.0-S2468606919301200-main.pdf DOI: 10.1016/j.mtener.2019.06.007 ISSN: 2468-6069, XP055856126 abstract page 375, left-hand column, line 26 - page 380, left-hand column, line 24	7,8												
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.														
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family														
Date of the actual completion of the international search 29 October 2021		Date of mailing of the international search report 11 November 2021												
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Pipoli, Tiziana Telephone No.												

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	H01M4/92 H01M4/96	B01J21/18 B01J27/20 B01J27/24
	B01J37/00	
ADD.	H01M8/1018	
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
H01M B01J		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	TACHIBANA NAOKI ET AL: "Highly porous nitrogen-doped carbon nanoparticles synthesized via simple thermal treatment and their electrocatalytic activity for oxygen reduction reaction", CARBON, ELSEVIER OXFORD, GB, Bd. 115, 16. Januar 2017 (2017-01-16), Seiten 515-525, XP029924135, ISSN: 0008-6223, DOI: 10.1016/J.CARBON.2017.01.034	1-6,9,10
Y	Zusammenfassung Seite 516, linke Spalte, Zeile 51 - Seite 523, rechte Spalte, Zeile 16; Abbildung 1 ----- -/-	7,8
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☐ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
29. Oktober 2021		11/11/2021
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Pipoli, Tiziana

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	YANG HEENA ET AL: "Nitrogen-doped carbon black supported Pt-M (M = Pd, Fe, Ni) alloy catalysts for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell", MATERIALS TODAY ENERGY, Bd. 13, 1. September 2019 (2019-09-01), Seiten 374-381, XP055856126, ISSN: 2468-6069, DOI: 10.1016/j.mtener.2019.06.007 Gefunden im Internet: URL:https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468606919301200/pdf?md5=bb2ae4d4d2b12ea32cbcb2d489200aab&pid=1-s2.0-S2468606919301200-main.pdf> Zusammenfassung Seite 375, linke Spalte, Zeile 26 - Seite 380, linke Spalte, Zeile 24 -----	7,8