



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 14 643 T2** 2008.03.06

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 537 613 B1**

(51) Int Cl.⁸: **H01M 4/46** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 14 643.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB03/01959**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 725 372.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/103077**

(86) PCT-Anmeldetag: **06.05.2003**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **11.12.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **08.06.2005**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **27.06.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **06.03.2008**

(30) Unionspriorität:
0212636 31.05.2002 GB

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR**

(73) Patentinhaber:
Johnson Matthey plc, London, GB

(72) Erfinder:
**GASCOYNE, John Malcolm, High Wycombe,
Bucks HP14 4BB, GB; HOGARTH, Martin Philip,
Sonning Common, Reading RG4 9RU, GB**

(74) Vertreter:
Spott, Weinmiller & Böhm, 80336 München

(54) Bezeichnung: **HERSTELLUNG VON GASDIFFUSIONSELEKTRODEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Elektrode, wobei die Elektrode geeignet ist zur Verwendung als Komponente oder Bestandteil einer Brennstoffzellenmembranelektrodenanordnung.

[0002] Elektrochemische Zellen umfassen ausnahmslos auf ihrer grundlegenden Ebene einen festen oder flüssigen Elektrolyten und zwei Elektroden, die Anode und Kathode, an denen die gewünschten elektrochemischen Reaktionen stattfinden. Eine Brennstoffzelle ist eine Energieumwandlungsvorrichtung, die wirksam die gespeicherte chemische Energie eines Brennstoffs und eines Oxidationsmittels in elektrische Energie umwandelt. Der Brennstoff ist in der Regel Wasserstoff, gespeichert als Gas, oder Methanol, gespeichert als Flüssigkeit oder Gas, und das Oxidationsmittel ist Luft oder Sauerstoff. Der Wasserstoff oder das Methanol wird an der Anode oxidiert, und der Sauerstoff wird an der Kathode reduziert. Bei diesen Zellen müssen gasförmige Reaktanten und/oder Produkte in und/oder aus den Zellelektrodenstrukturen diffundieren. Die Elektroden sind daher speziell aufgebaut, um gegenüber einer Gas- und/oder flüssigen Diffusion porös zu sein, um den Kontakt zwischen den Reaktanten und den Reaktionsstellen in der Elektrode zu optimieren, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu maximieren. Der Elektrolyt, der in Kontakt sein muss mit beiden Elektroden, um einen elektrischen Kontakt in der Brennstoffzelle aufrecht zu erhalten, kann von seiner Beschaffenheit her sauer oder alkalisch, flüssig oder fest sein. In der Protonenaustauschmembranbrennstoffzelle (PEMFC = Proton Exchange Membrane Fuel Cell), ob mit Wasserstoff oder Methanol betrieben, ist der Elektrolyt eine feste Proton leitende Polymermembran, üblicherweise basierend auf Perfluorsulfonsäurematerialien. Die PEMFC ist der wahrscheinlichste Typ einer Brennstoffzelle, um breite Anwendung zu finden als eine wirksamere Stromerzeugungstechnologie mit geringerer Emission in einem Bereich von Märkten, die stationäre und ortsveränderliche oder portable Energie- oder Stromvorrichtungen oder -leistungsgeräte einschließen, und als eine Alternative zu dem Verbrennungsmotor im Verkehrswesen oder Verkehr.

[0003] In der PEMFC ist die kombinierte Laminatestruktur, die gebildet wird aus der Membran und den zwei Elektroden bekannt als eine Membranelektrodenanordnung (MEA = Membrane Electrode Assembly). Die MEA wird typischerweise mehrere Schichten umfassen, kann aber im Allgemeinen so betrachtet werden, auf ihrer grundlegenden Ebene, dass sie fünf Schichten aufweist, die prinzipiell durch ihre Funktion definiert sind. Auf jeder Seite der Membran ist ein Anoden- und Kathodenelektrokatalysator einverleibt, um die Geschwindigkeiten oder Raten

von den gewünschten Elektrodenreaktionen zu erhöhen. In Kontakt mit den den Elektrokatalysator enthaltenden Schichten stehen die Anoden- und Kathodengasdiffusionssubstrate (GDS = Gas Diffusion Substrate (engl.)) auf der gegenüberliegenden Seite oder Fläche zu der im Kontakt mit der Membran. Das Anoden-GDS ist aufgebaut, um porös zu sein und dem Reaktanten Wasserstoff oder Methanol zu ermöglichen von der Fläche oder Seite des Substrats, das der Reaktantenbrennstoffversorgung ausgesetzt ist, einzudringen, und dann durch die Dicke des Substrats zu diffundieren zu der Schicht, die den Elektrokatalysator enthält, in der Regel Platinmetall-basierend, um die elektrochemische Oxidation von Wasserstoff oder Methanol zu maximieren. Wenn der Reaktant Methanol ist, muss das Anodengasdiffusionssubstrat auch ermöglichen, dass Kohlenmonoxid entweicht. Das Kathoden-GDS ist auch aufgebaut, um porös zu sein und zu ermöglichen, dass Sauerstoff oder Luft in das Substrat eintritt oder eindringt und durch die Elektrokatalysatorschichtreaktionsstellen diffundiert. Außerdem muss das Kathoden-GDS ermöglichen, dass Produktwasser entfernt wird.

[0004] Die vollständige MEA kann aufgebaut werden durch mehrere Verfahren. Die Elektrokatalysatorschichten können gebunden oder verbunden sein an oder mit eine(r) Oberfläche des GDS, um das zu bilden, was bekannt ist als eine Gasdiffusionselektrode (GDE). Die MEA wird dann gebildet durch Binden oder Verbinden zweier GDEs mit der festen Proton leitenden Membran. Alternativ kann die MEA gebildet werden aus zwei porösen GDS und einer festen Proton leitenden Polymermembran, die an beiden Seiten katalysiert wird (im Folgenden als eine katalysatorbeschichtete Membran oder CCM (Catalyst Coated Membrane) bezeichnet); oder in der Tat kann die MEA gebildet werden aus einer GDE und einem GDS und einem festen Proton leitenden Polymer, das auf der Seite, die dem GDS zugewandt ist, katalysiert wird.

[0005] Die Elektrokatalysatormaterialien für die Anoden- und Kathodenstrukturen umfassen typischerweise Edelmetalle, insbesondere Platin, da von diesen gefunden wurde, dass sie am wirksamsten sind und stabile Elektrokatalysatoren sind für alle Niedrigtemperaturbrennstoffzellen, wie die PEMFC. Platin wird entweder allein als das einzige Elektrokatalysatormetall oder zusammen mit anderen Edelmetallen oder unedlen Metallen eingesetzt. Der auf Platin basierende Elektrokatalysator wird bereitgestellt in der Form sehr kleiner Partikel (~20 bis 50 Å) mit großer Oberfläche, die oft verteilt werden auf und getragen werden durch größere makroskopische Elektronen leitende Kohlenstoffpartikel, um eine gewünschte Katalysatorbeladung bereitzustellen. Leitende Kohlenstoffe sind die bevorzugten Materialien, um den Katalysator zu tragen. Partikuläre oder teilchenförmige Kohlenstoffschwarz(Carbon Black)-Materialien, die typi-

scherweise eingesetzt werden, schließen Vulcan XC72R und Shawinigan ein. Es ist auch möglich, dass der auf Platin basierende Elektrokatalysator keinen Träger einverleibt, und in diesem Fall wird darauf als nicht geträgerter Pt Elektrokatalysator Bezug genommen.

[0006] Die Elektrokatalysatorschichten umfassen geeigneterweise etwas oder einen bestimmten Gehalt von dem Proton leitenden Polymer in Kontakt mit den Elektrokatalysatorreaktionsstellen. Dies ermöglicht den wirksamen Transport von Protonen von den Anodenreaktionsstellen durch die Polymermembran zu den Kathodenreaktionsstellen.

[0007] Ein Verfahren der Einverleibung von Proton leitendem Polymer in eine Elektrokatalysatorschicht ist ein Verfahren, bei dem eine Katalysatorschicht auf ein GDS aufgebracht wird, und eine Lösung von Proton leitendem Polymer nachfolgend auf die Katalysatorschicht aufgebracht wird. Der Elektrokatalysator wird in eine Katalysatortinte formuliert durch Dispergieren in Wasser und Zugabe eines geeigneten Bindemittels. Die Katalysatortinte wird auf das GDS aufgebracht durch ein geeignetes Verfahren, wie Schablonendruck oder Siebdruck oder Rasterdruck oder Sprühen. Danach wird eine Lösung von Proton leitendem Polymer auf die Elektrokatalysatorschicht aufgebracht. Solche Verfahren sind beschrieben in der EP 0 577 291.

[0008] Durch Einverleiben eines Proton leitenden Polymers in die Katalysatorschicht ist es möglich, die Katalysatorauslastung zu verbessern, wobei der Anteil des auf Platin basierenden Katalysators, der tatsächlich an der katalytischen Reaktion teilnimmt, erhöht wird. Die Katalysatorauslastung wird beeinflusst durch die Dreiphasengrenzfläche zwischen dem Katalysator, den gasförmigen Reaktanten und dem Proton leitenden Polymer. Eine Verbesserung der Katalysatorauslastung kann die MEA Leistung erhöhen (gemessen als Zellspannung bei einer gegebenen Stromdichte) ohne Erhöhung der Menge an auf Platin basierendem Katalysator.

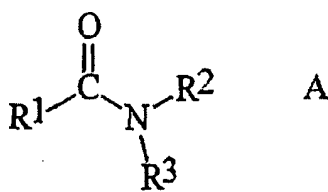
[0009] Das Problem der Verbesserung der Katalysatorauslastung wird angesprochen in der EP 0 637 851. Eine kolloidale Dispersion von Proton leitendem Polymer wird mit einem geträgerten Katalysator gemischt und auf ein GDS aufgebracht, um eine Katalysatorschicht zu erzeugen. Die kolloidale Dispersion enthält ein organisches Lösemittel mit einer polaren Gruppe, die kein Hydroxyl ist, z.B. eine Ester-, Ether-, Carbonyl-, Amino- oder Carboxylgruppe.

[0010] Die Erfinder der vorliegenden Erfindung suchten nach alternativen Verfahren zur Erzeugung von Katalysatorschichten mit hoher Katalysatorauslastung.

[0011] Demzufolge stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren bereit zur Herstellung einer Gasdiffusions-elektrode, umfassend die folgenden Stufen:

- a) Aufbringen einer Katalysatortinte auf ein Gasdiffusionssubstrat;
- b) Brennen;
- c) Aufbringen einer Proton leitenden Polymerlösung; und
- d) Trocknen;

dadurch gekennzeichnet, dass die Proton leitende Polymerlösung ein oder mehrere Lösemittel umfasst, das/die ausgewählt ist/sind aus der Gruppe von Lösemitteln mit der Struktur A



wobei R^1 , R^2 und R^3 unabhängig ausgewählt sind aus H, Methyl, Ethyl, n-Propyl und Isopropyl.

[0012] Geeigneterweise umfasst die Proton leitende Polymerlösung ein oder mehrere Lösemittel, das/die ausgewählt ist/sind aus N,N-Dimethylacetamid, N,N-Diethylacetamid, Formamid, N-Methylformamid, N,N-Dimethylformamid, N-Ethylacetamid, N,N-Dipropylacetamid und N-Methyl, N-Ethylacetamid.

[0013] Vorzugsweise umfasst die Proton leitende Polymerlösung N,N-Dimethylacetamid (R^1 , R^2 und R^3 stehen für Methyl).

[0014] Die Katalysatortinte umfasst geeigneterweise einen Elektrokatalysator, ein Lösemittel, gegebenenfalls ein oder mehrere Bindemittel und gegebenenfalls einen oder mehrere Rheologiomodifikator(en). Bei einer Ausführungsform der Erfindung ist der Elektrokatalysator ein nicht geträgerter Metallkatalysator, wie Platinschwarz. Bei einer zweiten Ausführungsform der Erfindung ist der Elektrokatalysator ein geträgerter Metallkatalysator, wie Platin oder eine Platinlegierung, das/die getragen wird auf einem leitenden Kohlenstoffträger. Der Metallkatalysator wird in einem Lösemittel dispergiert, vorzugsweise Wasser. Geeignete Bindemittel schließen hydrophobe Polymere ein, wie Polytetrafluorethylen (PTFE) oder fluoriertes Ethylenpropylen (FEP). Rheologiomodifikatoren basieren geeigneterweise auf Cellulose, wie Methylcellulose.

[0015] Die Katalysatortinte kann aufgebracht werden auf ein GDS unter Verwendung einer beliebigen Technik, die den Leuten vom Fach bekannt ist. Geeignete Techniken schließen Siebdruck oder Rasterdruck oder Schablonendruck, Sprühen, K-Balkentechniken und Streichmesser- oder Rakel- oder Abstreifmesserverfahren ein.

[0016] Das GDS ist aus porösem elektrisch leitfähigem Schicht- oder Blattmaterial. Geeignete Materialien schließen Kohlenstofffaserpapiere ein, z.B. solche, die erhältlich sind von Toray Industries, Japan, (Toray TGP-H-60 oder TGP-H-90), und gewebte Kohlenstofffaserstoffe, z.B. solche, die erhältlich sind von Zoltek Corporation, USA, (Zoltek PWB-3). Substrate wie diese werden in der Regel modifiziert mit einem partikulären oder teilchenförmigen Material, entweder eingebettet innerhalb des Fasernetzwerks oder beschichtet auf den großen planaren Flächen oder einer Kombination von beiden. Typischerweise umfassen diese partikulären Materialien ein Kohlen-schwarz und Polymergemisch. Das partikuläre Kohlen-schwarzmaterial ist z.B. ein Ölofenruß oder Ölo-fenkohlenschwarz, wie Vulcan XC72R (von Cabot Chemicals, USA) oder ein Acetylschwarz oder Acetylenruß, wie Shawinigan (von Chevron Chemicals, USA). Das am häufigsten verwendete Polymer ist Polytetrafluorethylen (PTFE). Die Beschichtung oder Einbettung wird ausgeführt, um die Wassermanagementeigenschaften zu verbessern, Gasdiffusions-eigenschaften zu verbessern, um eine kontinuierliche Oberfläche bereitzustellen, auf der die Katalysatorschicht aufzubringen ist und um die elektrische Leitfähigkeit zu verbessern. Ein alternatives Material, das vergleichbare Leistung gezeigt hat gegenüber Kohlenstoffpapier oder einem Kohlenstoffstoff ist ein Substrat, das ein Vliesnetzwerk umfasst von Kohlenstofffasern (Kohlenstofffaserstrukturen wie Optimat 203 von Technical Fibre Products, UK) mit einem partikulären oder teilchenförmigen Material, das eingebettet ist innerhalb des Fasernetzwerks. Solche Materialien sind offenbart in EP 0 791 974, WO 00/47816, WO 00/55933 und EP 1 063 716.

[0017] Die Brennstufe (b) wird geeigneterweise ausgeführt in Luft und muss bei einer Temperatur ausgeführt werden, die ausreichend ist, um jegliche Rheologiemodifikatoren abzubrennen, die in die Katalysator-tinte einverleibt worden sind. Die Temperatur muss auch ausreichend sein, um beliebige Polymerbindemittel, wie PTFE, zu veranlassen zu fließen. Eine geeignete Brenntemperatur für eine Katalysatorschicht, die PTFE umfasst, liegt in dem Bereich von 300 bis 400°C.

[0018] Die Proton leitenden Polymere, die geeignet sind zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung können einschließen, ohne darauf beschränkt zu sein:

1) Polymere, die Strukturen aufweisen mit im Wesentlichen fluorierten Kohlenstoffketten, geeigneterweise gebundene Seitenketten aufweisend, die im Wesentlichen fluoriert sind. Diese Polymere enthalten Sulfonsäuregruppen oder Derivate von Sulfonsäuregruppen, Carbonsäuregruppen oder Derivate von Carbonsäuregruppen, Phosphonsäuregruppen oder Derivate von Phosphonsäuregruppen und/oder Gemische von diesen Grup-

pen. Perfluorierte Polymere schließen Nafion®, Flemion® und Aciplex® ein, die erhältlich sind von E. I. DuPont de Nemours (US Patente US 3 282 875; US 4 329 435; US 4 330 654; US 4 358 545; US 4 417 969; US 4 610 762; US 4 433 082 und US 5 094 995), Asahi Glass KK bzw. Asahi Chemical Industry. Andere Polymere schließen solche ein, die umfasst sind in dem US Patent US 5 595 676 (Imperial Chemical Industries plc) und dem US Patent US 4 940 525 (Dow Chemical Co.).

2) Perfluorierte oder teilweise fluorierte Polymere, die aromatische Ringe enthalten, wie solche, die beschrieben sind in WO 95/08581 und WO 97/25369 (Ballard Power Systems), die funktionalisiert worden sind mit SO_3H , PO_2H_2 , PO_3H_2 , $\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$, COOH , OSO_3H , OPO_2H_2 , OPO_3H_2 . Ebenfalls eingeschlossen sind durch Bestrahlung oder chemisch gepfropfte perfluorierte Polymere, in denen eine perfluorierte Kohlenstoffkette, z.B. PTFE, fluoriertes Ethylenpropylen (FEP), Tetrafluorethylen-Ethylen(ETFE)-Copolymere, Tetrafluorethylen-Perfluoralkoxy(PFA)-Copolymere, Polyvinylfluorid (PVF) und Polyvinylidenfluorid (PVDF) aktiviert wird durch Strahlung oder chemische Initiation in Gegenwart eines Monomers, wie Styrol, das funktionalisiert sein kann, um eine Ionenaustauschgruppe zu enthalten.

3) Fluorierte Polymere, wie solche, die offenbart sind in der EP 0 331 321 und EP 0 345 964 (Imperial Chemical Industries plc), enthaltend eine polymere Kette mit seitlichen oder hängenden gesättigten cyclischen Gruppen und mindestens einer Ionenaustauschgruppe, die gebunden ist an die Polymerkette durch die cyclische Gruppe.

4) Aromatische Polymere, wie solche, die offenbart sind in der EP 0 574 791 und dem US Patent mit der Nummer US 5 438 082 (Hoechst AG), z.B. sulfoniertes Polyaryletherketon. Auch aromatische Polymere, wie Polyethersulfone, die chemisch gepfropft sein können mit einem Polymer, mit Ionenaustauschfunktionalität, wie solche, die offenbart sind in WO 94/16002 (Allied Signal Inc.).

5) Nicht fluorierte Polymere schließen solche ein, die offenbart sind in dem US Patent mit der Nummer US 5 468 574 (Dais Corporation), z.B. Kohlenwasserstoffe, wie Styrol-(Ethylen-Butylen)-Styrol-, Styrol(Ethylen-Propylen)-Styrol- und Acrylnitril-Butadien-Styrol-Co- und -Terpolymere, wobei die Styrolkomponenten funktionalisiert sind mit Sulfonat- und/oder Phosphongruppen

6) Stickstoff enthaltende Polymere, die solche einschließen, die offenbart sind in dem US Patent US 5 599 639 (Hoechst Celanese Corporation), z.B. Polybenzimidazolalkylsulfonsäure und Polybenzimidazolalkyl- oder -arylphosphonat.

[0019] Die Proton leitende Polymerlösung, die eines oder mehrere der Lösemittel der Struktur A umfasst, kann hergestellt werden durch eine Lösemittelaustauschtechnik. Proton leitende Polymere können er-

worben werden als Lösungen in einem Gemisch von Alkoholen und Wasser, z.B. EW1100 5 % Nafion® Lösung erhältlich von DuPont. Die Lösemittelaustauschtechnik kann verwendet werden, wenn die Lösemittel der Struktur A höhere Siedepunkte aufweisen als die Lösemittel in der erworbenen Lösung. Die Lösemittel der Struktur A, z.B. N,N-Dimethylacetamid, werden zu der erworbenen Lösung gegeben, und die niedriger siedenden Lösemittel werden verdampft. Dies kann ausgeführt werden unter Verwendung eines Rotationsverdampfers oder einer Fraktionsäule.

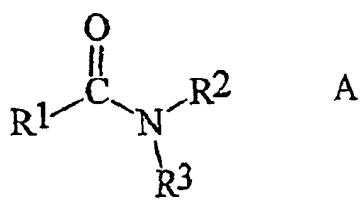
[0020] Die Proton leitende Polymerlösung, die ein oder mehrere der Lösemittel der Struktur A umfasst, kann auch hergestellt werden durch Lösen eines Polymers in dem geeigneten Lösemittel, vorzugsweise in einem Autoklaven.

[0021] Die Proton leitende Polymerlösung kann aufgebracht werden auf die gebrannte Katalysatorschicht durch Techniken, wie Siebdruck, Sprühen, K-Balkenverfahren oder Rakeltechniken. Eine bevorzugte Technik ist Siebdruck.

[0022] Nachdem die Proton leitende Polymerlösung aufgebracht worden ist, wird die Katalysatorschicht getrocknet, um Lösemittel aus der Katalysatorschicht zu entfernen. Dies kann ausgeführt werden in einem Ofen mit oder ohne Vakuum. Eine geeignete Trockentemperatur liegt in dem Bereich von 100 bis 130°C.

[0023] Die vorliegende Erfindung stellt ferner ein neues Verfahren bereit zur Herstellung einer MEA, umfassend die folgenden Stufen:

- a) Aufbringen einer Katalysatorfarbe auf ein Gasdiffusionssubstrat, um eine Gasdiffusionselektrode zu bilden;
- b) Brennen der Gasdiffusionselektrode;
- c) Aufbringen einer Proton leitenden Polymerlösung auf die Gasdiffusionselektrode;
- d) gegebenenfalls Trocknen der Gasdiffusionselektrode; und
- e) Kombinieren der Gasdiffusionselektrode mit einer Proton leitenden Polymermembran; dadurch gekennzeichnet, dass die Proton leitende Polymerlösung ein oder mehrere Lösemittel umfasst, das/die ausgewählt ist/sind aus der Gruppe von Lösemitteln mit der Struktur A



wobei R¹, R² und R³ unabhängig ausgewählt sind aus H, Methyl, Ethyl, n-Propyl und Isopropyl.

[0024] Geeigneterweise umfasst die Proton leitende

Polymerlösung ein oder mehrere Lösemittel, die ausgewählt ist/sind aus N,N-Dimethylacetamid, N,N-Diethylacetamid, Formamid, N-Methylformamid, N,N-Dimethylformamid, N-Ethylacetamid, N,N-Dipropylacetamid und N-Methyl, N-Ethylacetamid.

[0025] Vorzugsweise umfasst die Proton leitende Polymerlösung N,N-Dimethylacetamid (R¹, R² und R³ stehen für Methyl).

[0026] Vorzugsweise werden zwei GDEs kombiniert mit der Proton leitenden Polymermembran. Um die Elektroden und die Membran zu kombinieren, ist es bevorzugt, ein Laminierverfahren zu verwenden, wobei die Komponenten kombiniert werden durch die Anwendung von Druck und gegebenenfalls Wärme. Geeignete MEA Laminierverfahren sind beschrieben in der EP 0 577 291. Die Trockenstufe (d) ist optional, weil bei einer Ausführungsform der Erfindung die Membran und die GDE kombiniert werden können, während die GDE noch feucht ist, d.h. das Lösemittel liegt noch in der Katalysatorschicht vor. Wenn die Laminierstufe ausgeführt wird unter Verwendung einer feuchten GDE, kann es notwendig sein, die MEA nach dem Laminieren zu trocknen, um jegliches restliches Lösemittel zu entfernen.

[0027] Es ist besonders geeignet, die Trockenstufe (d) auszulassen und die Membranen und die GDE zu kombinieren, während die GDE noch feucht ist, wenn die Membran eine hohe Glasübergangstemperatur (T_g) aufweist. Bestimmte polyaromatische Polymere, wie sulfonierte Polyaryletherpolymere werden verwendet als Polymerelektrolytmembranen und weisen eine sehr hohe T_g auf. Sie können kombiniert werden mit Elektroden, die niedrige T_g Polymere enthalten, wie perfluorierte Sulfonsäurepolymere. Wenn die Laminierstufe nicht ausgeführt unter „nassen“ oder „feuchten“ Bedingungen, kann sich die Polymermembran zersetzen oder die Temperatur kann zu niedrig sein, so dass die Polymermembran nicht fließen wird, und eine wirksame Bindung zwischen Polymer in der Membran und Polymer in der Elektrode wird nicht gebildet.

[0028] Die Proton leitende Polymermembran kann das gleiche Proton leitende Polymer enthalten wie die Proton leitende Polymerlösung, die aufgebracht wird auf die Katalysatorschicht. Die Proton leitenden Polymere in der Membran und der Lösung, die aufgebracht wird auf die Katalysatorschicht, können jedoch verschieden sein.

[0029] Die nach den Verfahren der Erfindung hergestellten Elektroden und MEAs sind geeignet zur Verwendung in Brennstoffzellen, können aber auch Verwendung finden in anderen Anwendungen, wie Gassensoren oder elektrolytischen Reaktoren. Die Elektroden und MEAs, die nicht geträgerte Katalysatoren umfassen, können besonders nützlich sein, wenn sie

verwendet werden in Direktmethanolbrennstoffzellen.

[0030] Die Erfindung wird nun durch Beispiele beschrieben.

Vergleichsbeispiel 1

[0031] Elektrodenherstellung: Zwei Kohlenstoffaserpapiersubstrate (Toray TGP-H-60) wurden behandelt mit PTFE, und Kohlenstoffbasisschichten wurden aufgebracht auf eine Fläche von jedem Substrat. Platinschwarzkatalysatorschichten wurden auf die Basisschichten gedruckt mit einer Beladung von 4,19 mg/cm². Die Schichten wurden bei 385°C in Luft 16 Minuten lang gebrannt. Eine Deckschicht von Ionen leitender Polymerlösung wurde auf jede Katalysatorschicht gestrichen. Die Polymerlösung war eine wässrige Lösung von Nafion®, hergestellt wie beschrieben in der EP 0 731 520 und im Wesentlichen bestehend aus Wasser und 10 Gew.-% Nafion® Polymer. Die Polymerbeschichtungen wurden bei 105°C in Luft getrocknet, um das Wasser zu entfernen, was eine Polymerbeladung von 0,23 mg/cm² ergab.

[0032] MEA Herstellung: Die zwei Elektroden wurden kombiniert mit einer Nafion 112 Membran (DuPont) in einem Standard-MEA-Laminierverfahren, wie üblicherweise in der Technik ausgeführt.

Vergleichsbeispiel 2

[0033] Elektroden und eine MEA wurden hergestellt wie in Beispiel 1, außer dass die Beladung des Nafion® Polymers auf jeder Elektrode 0,7 mg/cm² betrug.

Beispiel 1

[0034] Elektrodenherstellung: Eine erste Elektrode wurde hergestellt wie beschrieben in Vergleichsbeispiel 1. Eine zweite Elektrode wurde hergestellt auf eine ähnliche Art und Weise, außer dass die Ionen leitende Polymerlösung eine 10 Gew.-% Lösung von Nafion® Polymer in N,N-Dimethylacetamid war. Die Lösung wurde hergestellt durch ein Lösemittelaustauschverfahren unter Verwendung einer EW1100 Nafion® Lösung, wie sie erhalten wurde von DuPont. Die Lösung wurde auf die Platinschwarzkatalysatorschicht gebürstet und bei 105°C in Luft getrocknet, um eine Polymerbeladung von 0,32 mg/cm² zu ergeben. Eine zweite Schicht der Lösung wurde auf die Elektrode gebürstet, aber die zweite Schicht wurde nicht getrocknet. Dies ergab eine nasse oder feuchte Elektrode mit einer nominalen Polymerbeladung von 0,6 mg/cm².

[0035] MEA Herstellung: Die erste und zweite Elektrode wurden kombiniert mit einer Nafion 112 Membran (DuPont) wie in Vergleichsbeispiel 1. Die zweite Elektrode war nass oder feucht (d.h. N,N-Dimethyla-

cetamidlösemittel verblieb in der Katalysatorschicht), als die MEA gebunden wurde. Nach der Laminierstufe wurde die MEA bei 105°C getrocknet, um beliebiges verbleibendes Lösemittel zu entfernen.

MEA Leistung

[0036] Die in den Vergleichsbeispielen 1 und 2 und im Beispiel 1 hergestellten MEAs wurden in einer Brennstoffzelle bei 80°C getestet. Wasserstoff mit 200 kPa Druck und 100 % relativer Feuchtigkeit wurden an die Anode geleitet, und Luft oder Sauerstoff mit 200 kPa Druck und 100 % relativer Feuchtigkeit wurde der Kathode zugeführt. Die Reaktionsstöchiometrie betrug 1,5:2 für Wasserstoff zu Luft und 1,5:10 für Wasserstoff zu Sauerstoff (ergebend die gleiche volumetrische Gasflussgeschwindigkeit in beiden Fällen).

[0037] Die [Fig. 1](#) zeigt die Zellspannung gegenüber der Stromdichte für die drei MEAs. Es gab zwei Datensätze für Beispiel 1. In einem ersten Experiment wurde die zweite Elektrode (hergestellt unter Verwendung der N,N-Dimethylacetamidlösung) auf die Kathodenseite der Brennstoffzelle gegeben. Die Daten aus diesem Experiment werden einfach „Beispiel 1: Luft/Sauerstoff“ markiert. In einem zweiten Experiment wurde die zweite Elektrode auf die Anodenseite der Brennstoffzelle gesetzt. Die Daten aus diesem Experiment sind gekennzeichnet „Beispiel 1 umgekehrt: Luft/Sauerstoff“. Unter den Bedingungen in dem Leistungstest (mit einer reinen Wasserstoffzuführung) ist es die Kathode, welche die Leistung einer MEA beschränkt. Wenn die Katalysatorauslastung in der Kathode verbessert wird, gibt es eine deutliche Verbesserung der MEA Leistung, insbesondere bei niedrigen Stromdichten.

[0038] Die [Fig. 1](#) zeigt, dass die Leistungen des Vergleichsbeispiels 1 und „Beispiel 1 umgekehrt“ vergleichbar sind. Es gibt keinen Leistungsnutzen, der erhalten wird durch Einsetzen der Elektrode, die hergestellt wird unter Verwendung der N,N-Dimethylacetamidlösung an der Anodenseite der Brennstoffzelle. Das Vergleichsbeispiel 2 weist eine höhere Nafion® Beladung auf als das Vergleichsbeispiel 1, zeigt aber eine ähnliche Leistung bei niedrigen Stromdichten, und daher ist die Katalysatorauslastung nicht signifikant verändert durch die erhöhte Polymerbeladung. Beispiel 1 zeigt die beste Leistung bei niedrigen Stromdichten. Ein Einsetzen der Elektrode, die hergestellt wurde unter Verwendung der N,N-Dimethylacetamidlösung an der Kathodenseite der Brennstoffzelle, erzeugt einen Leistungszugewinn, was zeigt, dass die Verwendung der N,N-Dimethylacetamidlösung die Katalysatorauslastung in der Katalysatorschicht verbessert.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Gasdiffusions-elektrode, umfassend die folgenden Stufen:

- a) Aufbringen einer Katalysator-tinte auf ein Gasdiffusions-substrat, wobei die Katalysator-tinte einen Elektrokatalysator, ein Lösemittel, gegebenenfalls ein oder mehrere Bindemittel und gegebenenfalls einen oder mehrere Rheologiemodifikator(en) umfasst;
- b) Brennen und
- c) Aufbringen einer Proton leitenden Polymerlösung, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Proton leitende Polymerlösung ein oder mehrere Lösemittel umfasst, das/die ausgewählt ist/sind aus N,N-Dimethylacetamid, N,N-Diethylacetamid, Formamid, N-Methylformamid, N,N-Dimethylformamid, N-Ethylacetamid, N,N-Dipropylacetamid und N-Methyl, N-Ethylacetamid.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Verfahren ferner die folgende Stufe umfasst: d) Trocknen.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei die Proton leitende Polymerlösung N,N-Dimethylacetamid umfasst.

4. Verfahren nach einem beliebigen vorstehenden Anspruch, wobei der Elektrokatalysator für einen nicht geträgerten Metallkatalysator steht.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Elektrokatalysator für einen geträgerten Metallkatalysator steht.

6. Verfahren nach einem beliebigen vorstehenden Anspruch, wobei die Katalysator-tinte ein PTFE-Bindemittel umfasst.

7. Verfahren nach einem beliebigen vorstehenden Anspruch, wobei die Proton leitende Polymerlösung ein perfluoriertes Polymer umfasst.

8. Verfahren zur Herstellung einer Membranelektrodenanordnung, umfassend ein Verfahren zur Herstellung einer Gasdiffusionselektrode nach einem beliebigen vorstehenden Anspruch und eine Stufe von e) Kombinieren der Gasdiffusionselektrode mit einer Proton leitenden Polymermembran.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Figur 1

