(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
10. August 2017 (10.08.2017)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/134117 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
H01M 8/1053 (2016.01) *H01M 8/1023* (2016.01)
H01M 8/1067 (2016.01) *C08J 5/22* (2006.01)
H01M 8/1069 (2016.01) *H01M 8/1018* (2016.01)
H01M 8/1039 (2016.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/052174

(22) Internationales Anmeldedatum:
1. Februar 2017 (01.02.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2016 102 088.5
5. Februar 2016 (05.02.2016) DE

(71) Anmelder: **VOLKSWAGEN AG** [DE/DE]; Berliner Ring 2, 38440 Wolfsburg (DE).

(72) Erfinder: **HÜBNER, Gerold**; Ziegelkamp 33, 38104 Braunschweig (DE).

(74) Anwalt: **GULDE & PARTNER PATENT- UND RECHTSANWALTSKANZLEI MBB**; Wallstr. 58/59, 10179 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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)*

(54) **Title**: MEMBRANE, MEMBRANE-ELECTRODE ASSEMBLY, FUEL CELL AND METHOD FOR PRODUCING A MEMBRANE

(54) **Bezeichnung** : MEMBRAN, MEMBRAN-ELEKTRODEN-EINHEIT, BRENNSTOFFZELLE UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER MEMBRAN

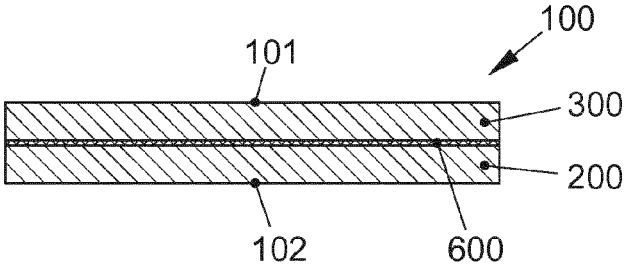


FIG. 1

(57) **Abstract**: The aim of the invention is to provide a membrane (100) for a membrane-electrode assembly (MEA) of a fuel cell, comprising two partial membranes (200, 300), which facilitates the flow of water compared to prior art. To this end, the partial membranes (200, 300) have different ion-exchange capacities (IEC) from each other and/or one partial membrane (200) consists of a perfluorosulfonic acid polymer (PFSA) and the other partial membrane (300) consists of a sulfonated hydrocarbon polymer (HC). Optionally the membrane can contain a porous carrier film (600). The invention also relates to a method for producing the membrane (100) and to a membrane electrode assembly and a fuel cell.

(57) **Zusammenfassung**: Um eine Membran (100) für eine Membran-Elektroden-Einheit

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2017/134117 A1

(MEA) einer Brennstoffzelle zwei Teilmembranen (200, 300) aufweisend bereitzustellen, die eine gegenüber dem Stand der Technik einfachere Wasserführung ermöglicht, wird vorgeschlagen, dass die Teilmembranen (200, 300) voneinander abweichende lonenaustauschkapazitäten (IEC) aufweisen und/oder eine Teilmembranen (200) aus einem Perfluorosulfonsäure-Polymer (PFSA) und die andere Teilmembran (300) aus einem sulfonierten Hydrocarbon-Polymer (HC) besteht. Optional kann die Membran eine poröse Trägerfolie (600) enthalten. Es werden zudem ein Verfahren zur Herstellung der Membran (100) sowie eine Membran-elektroden-Einheit und eine Brennstoffzelle offenbart.

Beschreibung

Membran, Membran-Elektroden-Einheit, Brennstoffzelle und
Verfahren zur Herstellung einer Membran

Die Erfindung betrifft eine Membran für eine Membran-Elektroden-Einheit (MEA) einer Brennstoffzelle zwei Teilmembranen aufweisend, eine Membran-Elektroden-Einheit, eine Brennstoffzelle sowie ein Verfahren zur Herstellung einer Membran für eine Membran-Elektroden-Einheit.

Brennstoffzellen nutzen die chemische Umsetzung eines Brennstoffs mit Sauerstoff zu Wasser, um elektrische Energie zu erzeugen. Hierfür enthalten Brennstoffzellen als Kernkomponente die sogenannte Membran-Elektroden-Anordnung (MEA für *membrane electrode assembly*), die ein Gefüge aus einer ionenleitenden (meist protonenleitenden) Membran und jeweils einer beidseitig an der Membran angeordneten katalytischen Elektrode (Anode und Kathode) ist. Letztere umfassen zumeist geträgerte Edelmetalle, insbesondere Platin. Das Gefüge wird je nach Ausführung manchmal auch als katalysatorbeschichtete Membran (CCM für *catalyst coated membrane)* bezeichnet. Zudem können Gasdiffusionslagen (GDL) beidseitig der Membran-Elektroden-Anordnung an den der Membran abgewandten Seiten der Elektroden angeordnet sein. In der Regel wird die Brennstoffzelle durch eine Vielzahl im Stapel (*stack*) angeordneter MEA-Einzelzellen gebildet, deren elektrische Leistungen sich addieren. Zwischen den einzelnen Membran-Elektroden-Anordnungen sind in der Regel Bipolarplatten (auch Flussfeld- oder Separatorplatten genannt) angeordnet, welche eine Versorgung der Einzelzellen mit den Betriebsmedien, also den Reaktanten, sicherstellen und üblicherweise auch der Kühlung dienen. Zudem sorgen die Bipolarplatten für einen elektrisch leitfähigen Kontakt zu den Membran-Elektroden-Anordnungen.

Im Betrieb der Brennstoffzelle wird der Brennstoff (Anodenbetriebsmedium), insbesondere Wasserstoff H_2 oder ein wasserstoffhaltiges Gasgemisch, über ein anodenseitiges offenes Flussfeld der Bipolarplatte der Anode zugeführt, wo eine elektrochemische Oxidation von H_2 zu Protonen H^+ unter Abgabe von Elektronen stattfindet ($H_2 \rightarrow 2\ H^+ + 2\ e^-$). Über den Elektrolyten oder die Membran, welche die Reaktionsräume gasdicht voneinander trennt und elektrisch isoliert, erfolgt ein (wassergebundener oder wasserfreier) Transport der Protonen aus dem

Anodenraum in den Kathodenraum. Die an der Anode bereitgestellten Elektronen werden über eine elektrische Leitung der Kathode zugeleitet. Der Kathode wird über ein kathodenseitiges offenes Flussfeld der Bipolarplatte Sauerstoff oder ein sauerstoffhaltiges Gasgemisch (zum Beispiel Luft) als Kathodenbetriebsmedium zugeführt, sodass eine Reduktion von O_2 zu O^{2-} unter Aufnahme der Elektronen stattfindet ($½\ O_2 + 2\ e^- \rightarrow O^{2-}$). Gleichzeitig reagieren im Kathodenraum die Sauerstoffanionen mit den über die Membran transportierten Protonen unter Bildung von Wasser ($O^{2-} + 2\ H^+ \rightarrow H_2O$).

Die Versorgung des Brennstoffzellenstapels mit seinen Betriebsmedien, also dem Anodenbetriebsgas (zum Beispiel Wasserstoff), dem Kathodenbetriebsgas (zum Beispiel Luft) und dem Kühlmittel, erfolgt über Hauptversorgungskanäle, die den Stapel in seiner gesamten Stapelrichtung durchsetzen und von denen die Betriebsmedien über die Bipolarplatten den Einzelzellen zugeführt werden. Für jedes Betriebsmedium sind mindestens zwei solcher Hauptversorgungskanäle vorhanden, nämlich einer zur Zuführung und einer zur Abführung des jeweiligen Betriebsmediums.

Für den stabilen Betrieb eines Brennstoffzellensystems ist unter anderem eine gezielte Wasserführung innerhalb einer Membran-Elektroden-Einheit durch verschiedenste Maßnahmen ein wichtiges Kriterium, da diese weder austrocken noch einen zu hohen Befeuchtungsgrad aufweisen darf. Die Wasserführung betrifft das im Kathodenraum gebildete Wasser und auch extern zugeführtes Wasser, wobei durch einen gezielten Wassertransport auf Anode oder Kathode gegebenenfalls auf eine externe Befeuchtung der Membran-Elektroden-Einheit verzichtet werden kann. Weiterhin muss beispielsweise durch eine Wasserabfuhr aus dem Bereich der Anode die Gefahr einer Schädigung der Elektrode durch Fuel Starvation (Reaktantenmangel) minimiert werden.

Zur Wasserführung innerhalb der Membran-Elektroden-Einheit ist es bekannt, dünnere Membranen als üblich einzusetzen, die einen leichteren Wasseraustausch zwischen Anode und Kathode ermöglichen, wobei jedoch dünnere Membranen den Wirkungsgrad der Zelle herabsetzen und mechanisch labiler sind.

Ebenso ist es bekannt, durch gezielte Rekombination von Reaktionsgasen Wasser zur Befeuchtung der Membran bereitzustellen. So wird in der DE 199 17 812 C2 eine Membranelektrodeneinheit für eine Brennstoffzelle beschrieben, bei der eine innerhalb der Membran lokalisierte Katalysatorschicht, an der eine Rekombination zur Gewinnung von

Wasser stattfindet, vorgesehen ist. Die Membran kann aus zwei Teilmembranen aus Nafion® bestehen, die nach Anordnung der Katalysatorschicht aufeinander geschichtet werden.

Brennstoffzellenmembranen sind ansonsten üblicherweise homogen aus einem chemisch und physikalisch einheitlichen Polymerelektrolyten aufgebaut, wobei eine poröse Trägerfolie, beispielsweise auf Basis von e-PTFE (expandiertes Polytetrafluorethylen), umschlossen sein kann.

Als Material für den Polymerelektrolyten werden vielfach Perfluorosulfonsäure-Polymere (PFSA-Membranen) oder auch sulfonierte Hydrocarbon-Polymere (HC-Membranen) verwendet. Diese Polymerelektrolyte sind gekennzeichnet durch die Ionenaustauschkapazität (IEC / ion exchange capacity), die von der Konzentration der Sulfonsäuregruppen im Polymer abhängt.

Die PFSA-Membranen weisen den Vorteil einer höheren chemischen Stabilität gegenüber den Hydrocarbon-Membranen, insbesondere gegenüber den bevorzugt an der Brennstoffzellen-Kathode intermediär gebildeten Sauerstoffradikalen auf, während die Hydrocarbon-Membranen den Vorteil einer geringeren Gaspermeation bei gleicher Dicke der Membran im Vergleich zu Perfluorosulfonsäure-Membranen und von günstigeren Grundmaterialien aufweist.

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, Membranen für eine Membran-Elektroden-Einheit bereitzustellen, die eine gegenüber dem Stand der Technik einfachere Wasserführung ermöglichen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch eine Membran mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst.

Es wird eine Membran für eine Membran-Elektroden-Einheit einer Brennstoffzelle bereitgestellt, die aus zwei geschichteten Teilmembranen besteht, wobei die Teilmembranen voneinander abweichende Ionenaustauschkapazitäten (IEC) aufweisen und/oder eine erste Teilmembran aus einem Perfluorosulfonsäure-Polymer (PFSA) und eine zweite Teilmembran aus einem sulfonierten Hydrocarbon-Polymer (HC) besteht.

Die Kombination von Teilmembranen aus Perfluorosulfonsäure-Polymer (PFSA) und aus einem sulfonierten Hydrocarbon-Polymer (HC) stellt eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung dar, da sich durch diese Kombination der Vorteil einer geringeren Gaspermeation der

Hydrocarbon-Membran mit der höheren oxidativen Stabilität der Perfluorsulfonsäure-Membran verknüpfen lässt.

Ansonsten kann man vorteilhafterweise durch die erfindungsgemäße Ausgestaltung einer Membran, den unterschiedlichen Wasseranfall und –bedarf auf Anoden- und Kathodenseite einer MEA einfach steuern.

Die erfindungsgemäße Membran umfasst vorzugsweise eine oder zwei, besonders bevorzugt eine poröse Trägerfolie(n) zur Stabilisierung der Membran, die zwischen den Teilmembranen angeordnet oder vorzugsweise innerhalb einer oder beider Teilmembranen angeordnet ist. Zwei Trägerfolien sind für den Fall vorgesehen, dass die Teilmembranen vor der Endmontage der Membran beide stabilisiert werden müssen. Die Trägerfolie(n) ist bzw. sind vorzugsweise jeweils mit einem entsprechenden Ionomer imprägniert. Das Ionomer entspricht vorzugsweise den für die Herstellung der Teilmembranen verwendeten Ionomeren. Die Trägerfolie selbst besteht vorzugsweise aus e-PTFE (expandiertes Polytetrafluorethylen).

Vorzugsweise lässt sich durch den Aufbau der erfindungsgemäßen Membran eine Gesamtdicke realisieren, die denen von Membranen aus dem Stand der Technik entspricht oder vorteilhafterweise sogar geringer ist, so dass Brennstoffzellenstapel, die die erfindungsgemäßen Membranen aufweisen, im Vergleich zu Brennstoffzellenstapeln mit bekannten Membranen einen geringeren Platzbedarf aufweisen. Die erfindungsgemäße Membran besitzt vorzugsweise eine Gesamtdicke zwischen 4 bis 20 µm, besonders bevorzugt von 10 bis 20 µm auf. Dabei weisen die Teilmembranen vorzugsweise eine Einzeldicke von vorzugsweise 2 -10 µm und besonders bevorzugt von 5 -10 µm auf.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Membran können sich die Teilmembranen zudem in weiteren Materialeigenschaften voneinander unterscheiden, die unter anderem Einfluss auf die Wasserführung haben können. Dies sind vorzugsweise die Dicke der Teilmembranen, deren Porosität und/oder Dichte der Poren. Durch Variation dieser Materialeigenschaften bei den Teilmembranen lässt sich vorteilhafterweise die Geschwindigkeit des Durchtritts von Wasser und Gasen durch die Teilmembranen steuern.

Nach einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der Membran können in den Teilmembranen in voneinander abweichender Konzentration verschiedene Zusatzstoffe eingebracht oder aufgebracht sein.

Dies können vorzugsweise hygroskopische Partikel oder Fasern aus einem Material wie zum Beispiel ZrO_2, SiO_2 und/oder TiO_2 sein, die vorteilhafterweise zur Speicherung des aus der Zellreaktion stammenden Wassers dienen, um einen definierten Befeuchtungsgrad der Membran oder der Teilmembranen sicherzustellen.

Eine ausreichende/definierte Befeuchtung ist notwendig, um die Protonenleitfähigkeit zu gewährleisten. Normalerweise wird durch die Sulfonsäure-Gruppen der für die Membranen verwendeten Polymere Wasser in den Membranen gebunden, so dass eine ausreichende Protonenleitfähigkeit gegeben ist. Bei höhereren Betriebstemperaturen und/oder bei höherem Betriebsdruck wird das bei der Zellreaktion gebildete Wasser jedoch nicht ausreichend gebunden und die Membranen trocknen aus, so dass es wegen der verminderten Protonenleitfähigkeit der Membran, zu Leistungseinbußen kommt. Dies Nachteile können durch den erfindungsgemäßen Einsatz von hygroskopischen Partikel oder Fasern in den Teilmembranen vermieden werden.

Auch kann ein Katalysator vorzugsweise zu diesen Zusatzstoffen zählen, um in den Teilmembranen gezielt Wasser durch Rekombination der Reaktanten bereitzustellen. Dazu kann reines Platin oder eine Platin-Kohlenstoffverbindung oder jeder andere Katalysator, der eine kontrollierte Rekombination von H_2 und 0_2 zulässt, eingesetzt werden.

Vorzugsweise zählen zu diesen Zusatzstoffen auch Radikalfänger, da die Membran anfällig gegenüber Schädigung oder Zersetzung durch Peroxidanionen und Radikale ist, die in der Brennstoffzelle gebildet werden können. Besonderes auf der Kathodenseite der Membran entsteht durch Nebenreaktionen Peroxid, wo dann diese Zusatzstoffe vorzusehen sind, wobei diese aber auch an der Anodenseite erzeugt werden können.

Jede Kombination von Radikalfängern und Substanzen, welche Peroxide zersetzen, kann den Teilmembranen zugefügt werden, um die Peroxidradikalschadstoffe zu entfernen.

Derartige Zusatzstoffe sind dem Fachmann bekannt. Dies können beispielsweise Phenolderivate, bestimmte Amine und dergleichen und vorzugsweise Metalloxide sein. Besonders bevorzugt werden Ceroxidpartikel oder Ceroxidsalze in Mikrometer- oder Nanometergröße zugefügt. Diese Zusatzstoffe vermindern die Bildungsneigung oder Beschleunigen die Zersetzung sauerstoffhaltiger Radikale im Bereich der Elektroden.

Zusätzlich wird vorzugsweise ein Stoff eingesetzt, der Metallionen, die die Fenton-Reaktion katalysieren, bindet. Bei der Fenton-Reaktion werden Hydroxylradikale durch die Reduktion von Wasserstoffperoxid gebildet. Dies sind beispielsweise Eisen-, Nickel-, Kobalt- und Kupfer-Ionen. In der Brennstoffzelle sind insbesondere Eisen(II)-Ionen problematisch, die beispielsweise durch Korrosion der Bipolarplatten einer Brennstoffzelle freigesetzt werden können. Geeignete Zusatzstoffe sind dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannt. Dies können beispielsweise Chelatbildner sein.

Die Metallionen-bindenden Zusatzstoffe können in beiden Teilmembranen eingesetzt werden. Vorzugsweise in fluorhaltigen Membranen, um dadurch den Abbau der Teilmembran mit der damit verbundenen Freisetzung von fluoridhaltigen Abbauprodukten zu verhindern.

Die vorgenannten Materialeigenschaften und/oder Zusatzstoffe können homogen in den Teilmembranen verteilt sein. Vorteilhafterweise können deren Konzentrationen in den Teilmembranen einen Gradienten aufweisen, dessen Richtung vorzugsweise der Strömungsrichtung eines oder beider Brenngase beispielsweise entspricht, um deren sich in Relation zum Weg ändernden Befeuchtungsgrad zu berücksichtigen oder zu kompensieren.

Es können natürlich auch Gradienten orthogonal zur Membran ausgebildet sein, um beispielsweise insbesondere innerhalb der Gesamtmembran die Rekombination von Brenngasen zu Wasser zu katalysieren und nicht schon an deren Oberfläche.

Auch eine oder mehrere Teilflächen der Teilmembranen können mit vorgenannten Eigenschaften oder Zusatzstoffen versehen sein, um eine bedarfsorientierte Anpassung der Teilmembranen zu ermöglichen.

Vorgenannte Eigenschaften und Zusatzstoffe zur Optimierung der Teilmembranen werden vorzugsweise unabhängig voneinander in der jeweiligen Teilmembran oder den Teilmembranen vorgesehen.

Vorzugsweise kann die erfindungsgemäße Membran auch mehr als zwei Teilmembranen aufweisen, die sich entweder alle gemäß voranstehend gemachten Ausführungen unterscheiden oder wobei zumindest zwei Teilmembrane über gleiche Eigenschaften und Materialbeschaffenheit verfügen.

Durch diese Ausgestaltung der Membran mit mehr als zwei Teilmembrane können verschiedene Effekte erzielt werden. So kann vorzugsweise eine Membran mit einer zwischen anderen Teilmembranen angeordneten Teilmembran als Membrankern erhalten werden, der mit genannten Zusatzstoffen bestimmte Wasser speichernde oder Wasserstoff oxidierende Eigenschaften aufweist. Insbesondere kann dieser Membrankern mit Materialien beladen werden, die andernfalls eine schädigende Wirkung auf die Elektroden einer MEA hätten.

Erfindungsgemäß wird weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer vorbeschriebenen Membran für eine Membran-Elektroden-Einheit (MEA) einer Brennstoffzelle vorgestellt.

Das Verfahren ist gekennzeichnet durch folgenden Schritt:
Ausbilden von Teilmembranen, die sich in voneinander abweichenden Ionenaustauschkapazitäten (IEC) unterscheiden und/oder eine erste Teilmembran aus einem Perfluorosulfonsäure-Polymer (PFSA) und eine zweite Teilmembran aus einem sulfonierten Hydrocarbon-Polymer (HC) gebildet wird.

Weiterhin können die Teilmembranen, wie voranstehend beschrieben, erfindungsgemäß modifiziert werden, um verschiedenen Anforderungen, insbesondere hinsichtlich Wasserführung und Stabilität gerecht zu werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens werden die Teilmembranen durch beidseitiges Aufbringen von entsprechenden Ionomerlösungen auf beide Seiten einer Trägerfolie und Trocknen der Ionomere gebildet.

Das Verfahren kann alternativ das Verbinden zweier separater Teilmembranen, beispielsweise durch Verpressen umfassen.

Vorzugsweise kann zumindest eine Teilmembran mit einem Katalysator beschichtet sein, um eine entsprechende Membran-Elektroden-Einheit auszubilden. Dazu wird entsprechende Katalysatorpaste auf eine oder beide Teilmembranen aufgetragen und in einem nachfolgenden Trockenschritt das Lösungsmittel abgezogen. Die erhaltenen mit Katalysator beschichteten Teilmembranen werden zu einer katalysatorbeschichteten Membran (CCM) zusammengefügt.

Das Aufbringen von Katalysatorschichten ist auch bei der Verfahrensvariante mit dem Aufbringen von entsprechenden Ionomerlösungen auf beiden Seiten einer Trägerfolie sowie dem Trocknen der Ionomere vorgesehen.

Erfindungsgemäß werden schließlich auch eine Membran-Elektroden-Einheit und eine Brennstoffzelle mit einer Membran-Elektroden-Einheit beansprucht, wobei die Membran-Elektroden-Einheit eine Membran umfasst. Die Membran ist erfindungsgemäß ausgebildet und/oder gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt.

Dadurch werden die technischen Vorteile der erfindungsgemäßen Membran auf die Membran-Elektroden-Einheit und die Brennstoffzelle übertragen.

Weitere bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den übrigen, in den Unteransprüchen genannten Merkmalen.

Die verschiedenen in dieser Anmeldung genannten Ausführungsformen der Erfindung sind, sofern im Einzelfall nicht anders ausgeführt, mit Vorteil miteinander kombinierbar.

Die Erfindung wird nachfolgend in Ausführungsbeispielen anhand der zugehörigen Zeichnungen erläutert. Es zeigen:

Figur 1 in einer geschnittenen Ansicht eine erfindungsgemäße Membran,

Figur 2 in geschnittenen Ansichten die Herstellung einer zweiten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Membran, und

Figur 3 in geschnittenen Ansichten die Herstellung einer dritten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Membran.

Die folgenden Ausführungsbeispiele der vorliegenden Erfindung befassen sich mit Aufbauarten einer Membran für eine Membran-Elektroden-Einheit einer Brennstoffzelle auf Basis zweier sich in ihrem chemischen Aufbau und/oder physikalischen Eigenschaften unterscheidender Teilmembranen. Dies betrifft erfindungsgemäß die Ionenaustauschkapazität der Teilmembranen und/oder deren Aufbau aus einem Perfluorosulfonsäure-Polymer und aus einem sulfonierten Hydrocarbon-Polymer. Die Membran kann zum Beispiel durch übereinandergelegte Teilmembranen oder durch beidseitiges Auftragen von Ionomeren auf einer Trägerfolie ausgebildet sein.

In einem ersten Ausführungsbeispiel, welches in Figur 1 gezeigt ist, besteht der Aufbau einer protonenleitenden Membran 100 aus zwei dünnen Teilmembranen 200, 300 auf einer porösen Trägerfolie 600, deren resultierende Gesamtdicke einer protonenleitenden Membran nach dem Stand der Technik entspricht oder auch darunter liegen kann. Die Trägerfolie 600 ist optional und für das Wesen der vorliegenden Erfindung nicht essentiell. Jede Teilmembran 200, 300 bildet eine Membranseite 101, 102 der Membran 100 aus. Die Teilmembranen 200, 300 - und damit die Membranseiten 101, 102 - unterscheiden sich in ihrer Ionenaustauschkapazität und/oder durch das für die Teilmembranen 100, 200 eingesetzte Polymer.

In weiteren Weiterbildungen unterscheiden sich die Teilmembranen zudem in Größe und/oder Dichte von Poren. Zusätzlich oder alternativ kann die Unterscheidung in Materialeigenschaften oder Zusatzstoffen liegen, die die Wasserführung und die Stabilität der Teilmembranen beeinflussen.

Die Herstellung einer erfindungsgemäßen Membran 100 mit auf beiden Teilmembranen 200, 300 aufgebrachtem Katalysatormaterial 410, 420 wird beispielhaft in Figur 2 dargestellt. Aus Reservoirs wird in einem Schritt S10 Katalysatormaterial 410, 420 auf die voneinander abgewandten Seiten der Teilmembranen 200, 300 aufgetragen. Im nachfolgenden Schritt S20 wird eine Membran 100 mit katalysatorbeschichteten Teilmembranen 200‘, 300‘ erhalten. Entweder wird dabei eine vorteilhafterweise bereits mit einem Ionomer imprägnierte Trägerfolie 600 zwischen den Teilmembranen 200, 300 angeordnet und mit diesen verbunden, oder eine oder beide Teilmembranen 200, 300 umfasst beziehungsweise umfassen je eine Trägerfolie 600, wobei dies hier nicht dargestellt ist. Auch ist eine hier nicht beschriebene Ausführungsform ohne Trägerfolie möglich.

In einem dritten Ausführungsbeispiel, welches in Figur 3 dargestellt ist, weisen Seiten einer Polymermembran 100 unterschiedliche chemische und/oder physikalische Eigenschaften infolge unterschiedlicher Trocknungsverfahren in Schritten S50 und S60 auf. Die Trocknungsverfahren werden zur Trocknung von auf die beiden Seiten aufgebrachter, optional unterschiedlicher Ionomerlösung(en) 510, 520 angewandt. Diese wurden in vorhergehenden Schritten S30, S40 auf eine Trägerfolie 600 aufgebracht. Die Trocknungsverfahren in S50, S60 unterscheiden sich insbesondere darin, dass sie zu unterschiedlichen Wassertransport-eigenschaften der getrockneten Membranseiten führen, beispielsweise hinsichtlich der Porengröße und Dichte.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil einer einfachen Herstellung. Es sind keine Modifikationen notwendig, die zu einer Schädigung der Membranen führen können.

Durch Kombination zweier dünner Membranen mit unterschiedlicher Ionenaustauscherkapazität der unterschiedlichen Ionomere, lässt sich ein gezielter Wassertransport in der MEA erreichen. Dies kann ausgenutzt werden, um Produktwasser von der Kathode zur Anode zu transportieren um dort einen unbefeuchteten Betrieb zu ermöglichen beziehungsweise umgekehrt, um eine Flutung der Anode durch Abziehen von Wasser aus der Anode zu ermöglichen.

Durch Kombination einer Hydrocarbon-Membran auf einer Elekrode, vorzugsweise der Anode mit einer PFSA-Membran auf der anderen Elektrode, vorzugsweise der Kathode lässt sich der Vorteil einer geringeren Gaspermeation der Hydrocarbon Membran mit der höheren oxidativen Stabilität der PFSA Membran verknüpfen.

Durch den hybriden Aufbau der Membran ist eine Optimierung der Anbindung der Membran an die Elektrode möglich, da die jeweilige Membranseite aus den in der jeweiligen Elektrode benötigten Ionomeren aufgebaut werden kann.

Die hier vorgestellte Erfindung stellt eine Membran bereit, die herstellbar ist, indem Katalysatorschichten direkt auf die jeweiligen Anoden- beziehungsweise Kathodenteilmembranen aufgebracht werden und die beiden katalysatorbeschichteten Teilmembranen anschließend durch einfaches Übereinanderlegen, beziehungsweise gegebenenfalls Heißverpressen verbunden werden. Hierdurch wird es trägerfolienfrei möglich, Katalysatorschichten aufzubringen.

Bezugszeichenliste

100	Membran für Membran-Elektrodeneinheit
101, 102	Membranseiten
200, 300	Teilmembranen
200‘, 300‘	katalysatorbeschichtete Polymerteilmembranen
410, 420	Katalysatormaterial
510, 520	Ionomermaterial
600	Trägerfolie
S10	Auftragung Katalysator
S20	Verbinden
S30, S40	Aufbringung Ionomer
S50, S60	Trocknung

Patentansprüche

1. Membran (100) für eine Membran-Elektroden-Einheit (MEA) einer Brennstoffzelle zwei Teilmembranen (200, 300) aufweisend, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilmembranen (200, 300) voneinander abweichende Ionenaustauschkapazitäten (IEC) aufweisen und/oder eine Teilmembranen (200) aus einem Perfluorosulfonsäure-Polymer (PFSA) und die andere Teilmembran (300) aus einem sulfonierten Hydrocarbon-Polymer (HC) besteht.

2. Membran (100) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilmembranen (200, 300) sich in der Dicke, der Porosität und/oder der Dichte der Poren unterscheiden.

3. Membran (100) nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in den Teilmembranen (200, 300) Zusatzstoffe eingebracht sind, wobei sich die Teilmembranen (200, 300) hinsichtlich der Konzentration und/oder Art der eingebrachten Stoffe unterscheiden können.

4. Membran (100) nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusatzstoffe hygroskopische Partikel oder Fasern, Radikalfänger, Katalysatoren zur Rekombination von Wasserstoff und Sauerstoff und/oder Zusatzstoffe sind, die die Fenton-Reaktion katalysierenden Metallionen binden.

5. Membran (100) nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen den Teilmembranen (200, 300) zumindest eine oder zwei poröse Trägerfolien (600) angeordnet sind.

6. Membran nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Membran (100) mehr als zwei Teilmembrane (200, 300, 200‘, 300‘) aufweist.

7. Verfahren zur Herstellung einer Membran (100) für eine Membran-Elektroden-Einheit (MEA) einer Brennstoffzelle, gekennzeichnet durch folgenden Schritt (S20, S50, S60): Ausbilden von Teilmembranen (200, 300) der Membran (100), wobei die Teilmembranen (200, 300) voneinander abweichende Ionenaustauschkapazitäten (IEC) aufweisen und/oder eine Teilmembranen (200) aus einem Perfluorosulfonsäure-Polymer (PFSA)

und die andere Teilmembran (300) aus einem sulfonierten Hydrocarbon-Polymer (HC) besteht.

8. Verfahren nach Anspruch 7, gekennzeichnet durch die weiteren Schritte: beidseitiges Aufbringen (S30, S40) von Ionomerlösung (510, 520) auf beide Seiten einer Trägerfolie (600) und Trocknen (S50, S60) des Ionomers auf den beiden Seiten, oder Verbinden (S20) zweier Teilmembranen (200, 300, 200‘, 300‘).

9. Membran-ElektrodenEinheit, dadurch gekennzeichnet, dass die Membran-Elektroden-Einheit eine Membran (100) nach einem der Ansprüche 1 bis 5 aufweist und/oder nach einem der Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 8 hergestellt ist.

10. Brennstoffzelle mit einer Membran-Elektroden-Einheit (MEA) dadurch gekennzeichnet, dass die Membran-Elektroden-Einheit eine Membran (100) umfasst, die gemäß nach einem der Ansprüche 1 bis 5 ausgebildet ist und/oder nach einem der Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 8 hergestellt ist.

1/1

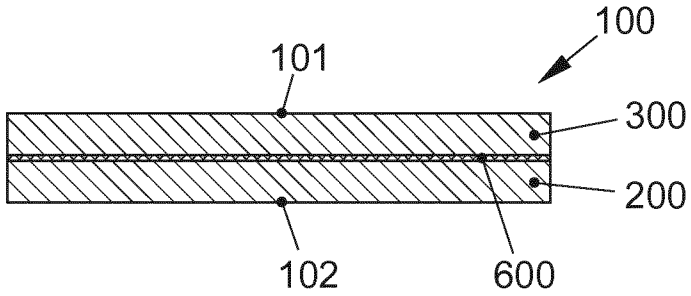


FIG. 1

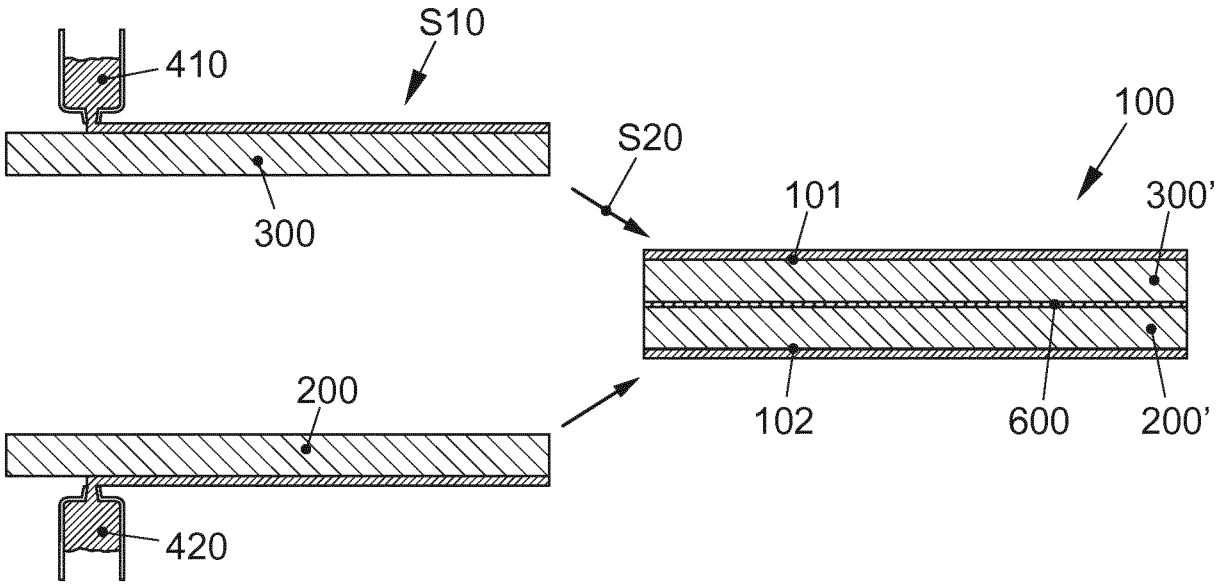


FIG. 2

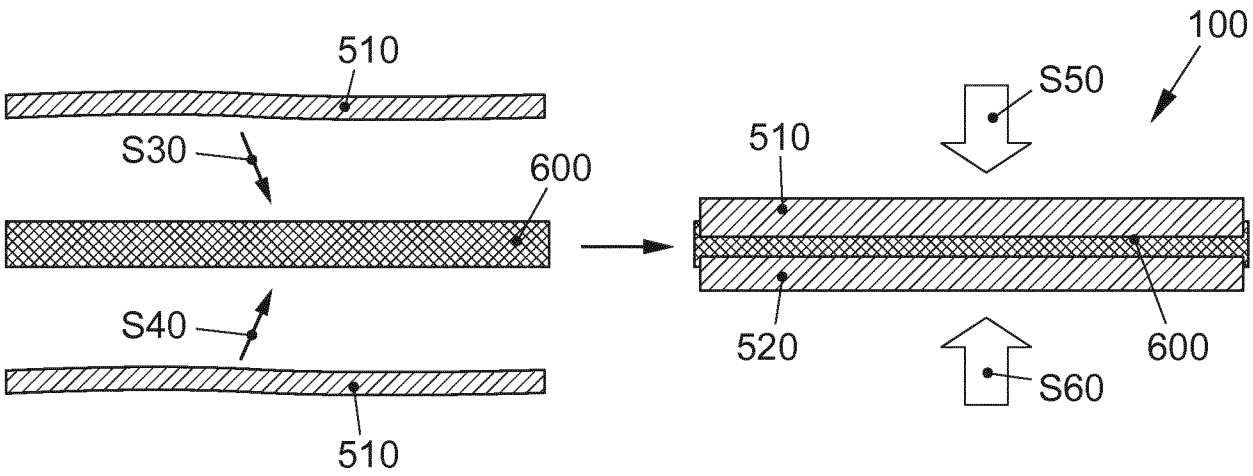


FIG. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/052174

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01M8/1053 H01M8/1067 H01M8/1069 H01M8/1039 H01M8/1023
C08J5/22
ADD. H01M8/1018
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 C08J

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

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2014/315117 A1 (O'MALLEY RACHEL LOUISE [GB] ET AL) 23 October 2014 (2014-10-23) figures 1a-1c,2a paragraphs [0012], [0015], [0016], [0019] - [0022], [0038]	1-10
X	DE 10 2013 207900 A1 (VOLKSWAGEN AG [DE]) 30 October 2014 (2014-10-30)	1-3,5-10
Y	figure 2 paragraphs [0022], [0048] - [0051]	4
X	DE 10 2007 060719 A1 (FUMA TECH GES FUER FUNKTIONELL [DE]) 10 June 2009 (2009-06-10) paragraphs [0005] - [0017]	1-4,6,7, 9,10

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] 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	Date of mailing of the international search report
23 February 2017	06/03/2017

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Jacquinot, Patrick

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/052174

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 199 17 812 C2 (SIEMENS AG [DE]) 21 November 2002 (2002-11-21) cited in the application	4
A	column 2, lines 9-13 column 2, lines 55-63	1-3,5-10

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2017/052174

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2014315117 A1	23-10-2014	CN 104054201 A	17-09-2014
		EP 2771933 A1	03-09-2014
		JP 2015502629 A	22-01-2015
		KR 20140084052 A	04-07-2014
		US 2014315117 A1	23-10-2014
		WO 2013061054 A1	02-05-2013
DE 102013207900 A1	30-10-2014	DE 102013207900 A1	30-10-2014
		JP 2016520971 A	14-07-2016
		KR 20160008205 A	21-01-2016
		US 2016064755 A1	03-03-2016
		WO 2014177318 A1	06-11-2014
DE 102007060719 A1	10-06-2009	DE 102007060719 A1	10-06-2009
		DK 2229703 T3	14-12-2015
		EP 2229703 A1	22-09-2010
		WO 2009074282 A1	18-06-2009
DE 19917812 C2	21-11-2002	CA 2371129 A1	26-10-2000
		CN 1390366 A	08-01-2003
		DE 19917812 A1	26-10-2000
		EP 1175706 A2	30-01-2002
		JP 2002542590 A	10-12-2002
		US 2002058172 A1	16-05-2002
		WO 0063989 A2	26-10-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2017/052174

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. H01M8/1053 H01M8/1067 H01M8/1069 H01M8/1039 H01M8/1023
C08J5/22
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 C08J

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	US 2014/315117 A1 (O'MALLEY RACHEL LOUISE [GB] ET AL) 23. Oktober 2014 (2014-10-23) Abbildungen 1a-1c,2a Absätze [0012], [0015], [0016], [0019] - [0022], [0038] -----	1-10
X Y	DE 10 2013 207900 A1 (VOLKSWAGEN AG [DE]) 30. Oktober 2014 (2014-10-30) Abbildung 2 Absätze [0022], [0048] - [0051] -----	1-3,5-10 4
X	DE 10 2007 060719 A1 (FUMA TECH GES FUER FUNKTIONELL [DE]) 10. Juni 2009 (2009-06-10) Absätze [0005] - [0017] ----- -/--	1-4,6,7, 9,10

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] 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
23. Februar 2017	06/03/2017

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Jacquinot, Patrick

1

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 199 17 812 C2 (SIEMENS AG [DE]) 21. November 2002 (2002-11-21) in der Anmeldung erwähnt	4
A	Spalte 2, Zeilen 9-13 Spalte 2, Zeilen 55-63 -----	1-3,5-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2017/052174

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2014315117 A1	23-10-2014	CN 104054201 A	17-09-2014
		EP 2771933 A1	03-09-2014
		JP 2015502629 A	22-01-2015
		KR 20140084052 A	04-07-2014
		US 2014315117 A1	23-10-2014
		WO 2013061054 A1	02-05-2013
DE 102013207900 A1	30-10-2014	DE 102013207900 A1	30-10-2014
		JP 2016520971 A	14-07-2016
		KR 20160008205 A	21-01-2016
		US 2016064755 A1	03-03-2016
		WO 2014177318 A1	06-11-2014
DE 102007060719 A1	10-06-2009	DE 102007060719 A1	10-06-2009
		DK 2229703 T3	14-12-2015
		EP 2229703 A1	22-09-2010
		WO 2009074282 A1	18-06-2009
DE 19917812 C2	21-11-2002	CA 2371129 A1	26-10-2000
		CN 1390366 A	08-01-2003
		DE 19917812 A1	26-10-2000
		EP 1175706 A2	30-01-2002
		JP 2002542590 A	10-12-2002
		US 2002058172 A1	16-05-2002
		WO 0063989 A2	26-10-2000