(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 01 103 T3** 2006.02.02

(12) Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 791 974 B2**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 01 103.8**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 300 921.0**
(96) Europäischer Anmeldetag: **13.02.1997**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **27.08.1997**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **12.01.2000**
(97) Veröffentlichungstag des geänderten Patents beim EPA: **17.08.2005**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **02.02.2006**

(51) Int Cl.[8]: ***H01M 4/86*** (2006.01)
H01M 4/88 (2006.01)
H01M 8/10 (2006.01)
C25B 11/12 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

9604191	**28.02.1996**	**GB**
9626802	**23.12.1996**	**GB**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL, SE

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

(74) Vertreter:
Spott & Weinmiller, 80336 München

(72) Erfinder:
Denton, Jan, Reading RG2 8BD, GB; Gascoyne, John Malcolm, High Wycombe, GB; Potter, Robert John, South Oxon RG4 9AE, GB

(54) Bezeichnung: **Katalytisch aktive Gasdiffusionselektroden mit Faservliessubstrat**

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 eine neue Gasdiffusionselektrodenstruktur, die in elektrochemischen Vorrichtungen, insbesondere Brennstoffzellen, verwendet werden kann, sowie ein Verfahren zur Herstellung der neuen Gasdiffusionselektrodenstruktur.

[0002] Elektrochemische Zellen umfassen stets auf ihrem fundamentalen Niveau einen festen oder flüssigen Elektrolyten und zwei Elektroden, die Anode und die Kathode, an denen die gewünschten elektrochemischen Reaktionen stattfinden. Gasdiffusionselektroden werden in einer Reihe von elektrochemischen Vorrichtungen verwendet, in denen ein gasförmiges Ausgangsmaterial und/oder Produkt in eine der Zellelektrodenstrukturen hineindiffundiert und/oder herausdiffundiert werden muß. Sie sind so ausgestaltet, daß der Kontakt zwischen dem Ausgangsmaterial und dem Elektrolyten optimiert ist, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu maximieren. Katalysatoren werden häufig in Gasdiffusionselektrodenstrukturen eingearbeitet, um die Geschwindigkeiten der gewünschten Elektrodenreaktionen zu erhöhen.

[0003] Gasdiffusionselektroden werden in zahlreichen unterschiedlichen elektrochemischen Vorrichtungen, einschließlich Metall/Luft-Batterien, elektrochemischen Gassensoren, bei der Elektrosynthese geeigneter chemischer Verbindungen und insbesondere in Brennstoffzellen verwendet.

[0004] Eine Brennstoffzelle ist eine Energieumwandlungsvorrichtung, die in wirksamer Weise die gespeicherte chemische Energie ihres Brennstoffs durch Vereinigen von entweder in Form von Gas gespeichertem Wasserstoff oder in Form einer Flüssigkeit oder eines Gases gespeichertem Methanol mit Sauerstoff unter Erzeugung von elektrischer Leistung in elektrische Energie umwandelt. Der Wasserstoff oder das Methanol werden an der Anode oxidiert und der Sauerstoff wird an der Kathode reduziert. Beide Elektroden sind solche vom Gasdiffusionstyp. Der Elektrolyt muß mit beiden Elektroden in Kontakt stehen und kann eine saure oder alkalische, flüssige oder feste Natur besitzen. Bei Protonenaustauschmembranbrennstoffzellen (PEMFC) handelt es sich bei dem Elektrolyten um eine feste protonenleitende Polymermembran im allgemeinen auf der Basis von Perfluorsulfonsäurematerialien, wobei die aus der Membran und den beiden Gasdiffusionselektroden gebildete vereinigte Struktur als Membranelektrodenanordnung (MEA) bekannt ist. Eine Anodengasdiffusionselektrode ist so ausgestaltet, daß sie porös ist und gewährleistet, daß das Ausgangsmaterial Wasserstoff oder Methanol von der dem Ausgangsmaterialbrennstoffzustrom ausgesetzten Elektrodenfläche in die Elektrode eindringt und durch die Dicke der Elektrode hindurch zu den Reaktionsstellen diffundiert, die Katalysatoren, üblicherweise auf Basis von Platinmetall enthalten, um die elektrochemische Oxidation von Wasserstoff oder Methanol zu maximieren. Die Anode ist auch so ausgestaltet, daß sie gewährleistet, daß der Elektrolyt durch die dem Elektrolyten ausgesetzte Elektrodenfläche eindringt und auch mit denselben Reaktionsstellen in Berührung gelangt. Bei sauren Elektrolyttypen sind Protonen das Produkt der Anodenreaktion, wobei diese anschließend in wirksamer Weise von den Anodenreaktionsstellen durch den Elektrolyten zu der kathodischen Gasdiffusionselektrode transportiert werden. Die Kathode ist auch so ausgestaltet, daß sie porös ist und gewährleistet, daß Sauerstoff oder Luft in die Elektrode eindringt und durch die Reaktionsstellen diffundiert. Katalysatoren werden üblicherweise auch eingearbeitet, um die Reaktionsrate an den Kathodenreaktionsstellen, wo die Protonen mit Sauerstoff unter Bildung von Wasser vereinigt werden, zu maximieren. Das Produkt Wasser muß anschließend aus der Elektrodenstruktur herausdiffundieren. Die Struktur der Kathode muß so ausgestaltet sein, daß sie die wirksame Entfernung des Produkts Wasser ermöglicht. Wenn sich Wasser in der Elektrode anreichert, wird es für das Ausgangsmaterial Sauerstoff schwieriger, zu den Reaktionsstellen hin zu diffundieren, wodurch die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle abnimmt.

[0005] Üblicherweise umfassen die Gasdiffusionselektroden der PEMFC und in der Tat anderer Vorrichtungen zahlreiche Komponenten und bestehen typischerweise aus einer, zwei oder sogar mehr Schichten dieser Komponenten. Typischerweise umfaßt die Gasdiffusionselektrode eine oder mehrere Katalysator enthaltende Schichten, die auf eine härtere poröse Substratschicht aufgetragen sind. Die Katalysator enthaltenden Schichten verbessern die gewünschten Elektrodenreaktionen und umfassen einen Katalysator, der aus einem eine große Oberfläche aufweisenden katalytischen Metall, häufig einem der Edelmetalle, insbesondere Platin, das sich entweder nicht auf einem Träger befindet (beispielsweise einem Metallschwarz (vgl. beispielsweise US-A-4 927 514, EP-A-0 357 077)) oder in einer eine sehr große Oberfläche aufweisenden Form, in der dieses katalytische Metall dispergiert ist und wobei das katalytische Metall sich auf einem eine große Oberfläche aufweisenden, elektrisch leitenden, gasporösen Ruß oder Graphit als Träger befindet (vgl. beispielsweise US-A-4 447 505), gebildet sein kann. Die Katalysatorkomponente kann ferner ein Nichtedelmetall, beispielsweise eines der Übergangsmetalle, sein. In Brennstoffzellen, die alkalische Elektrolyten verwenden, kann die kathodische Gasdiffusionselektrode Katalysatoren auf der Basis von makrocyclischen Verbindungen aus Cobalt umfassen (US-A-4 179 359, EP-A-0 512 713). Die Katalysatorschichten können ferner den eine große Oberfläche aufweisenden Ruß selbst ohne weitere Metallkatalysatoren umfassen. So wird

beispielsweise in der EP-A-0 026 995 eine Katalysatorschicht für eine luftdepolarisierte Kathode in einer Chloralkalizelle beschrieben, die Rußteilchen umfaßt.

[0006] Die Katalysatorschichten umfassen ferner weitere nicht-katalytische Komponenten neben dem Katalysatormaterial, üblicherweise Polymermaterialien, die als Bindemittel wirken, um die Elektrodenschichten zusammenzuhalten und die ferner eine weitere Funktion bei der Steuerung der hydrophoben/hydrophilien Natur der Endstruktur besitzen können. Insbesondere bei der PEMFC können die Katalysatorschichten ferner weitere Polymermaterialien, beispielsweise protonenleitende Polymere, einschließlich Formen des protonenleitenden Elektrolyten selbst, umfassen, die häufig mit den Katalysatorkomponenten vermischt oder auf die Katalysator enthaltenden Schichten aus Lösungen des protonenleitenden Polymers aufgetragen sind.

[0007] Diese Katalysatorschichten werden üblicherweise zu geeigneten Gemischen der Komponenten verarbeitet und auf ein geeignetes poröses Substrat, beispielsweise leitende Kohlenstoffmaterialien, wie halbgraphitisierte Papiere, Gewebe oder Schäume, oder insbesondere im Falle von alkalischen Elektrolytsystemen in Form von Metallnetzen, wie Nickel oder nichtrostendem Stahl, oder im Falle von Sensoren verschiedene Formen von porösen PTFE-Folien abgeschieden. Bei der einen sauren Elektrolyten verwendenden PEMFC basiert das Substrat üblicherweise auf Kohlepapier oder Glasfasergewebematerialien (EP-A-0 026 995). Diese Materialien besitzen im allgemeinen eine hohe Schüttfaserdichte von mehr als 0,4 g/cm^3. Die hauptsächliche Rolle des Substrats besteht darin, als physikalischer Träger für die Katalysator enthaltenden Schichten zu wirken und eine elektrisch leitende Struktur in direktem Kontakt mit der Katalysatorschicht bereitzustellen. Darüber hinaus gewährleistet es auch die Herstellung einer mechanisch stabilen Gasdiffusionselektrode.

[0008] Ein Hauptproblem bei herkömmlichen Gasdiffusionselektroden auf der Basis von Kohlefa serpapiersubstraten ist das Fehlen einer Biegsamkeit infolge des steifen Substrats, das typischerweise verwendet wird. Die herkömmlichen Elektroden werden folglich leicht bei der Handhabung beschädigt, was zu hohen Ausschußraten während des Elektroden- und MEA-Herstellungsverfahrens führt. Dies besitzt selbstverständlich eine Auswirkung auf die Kosten. Bei herkömmlichen Gasdiffusionselektroden auf der Basis von Glasfasergewebesubstraten stellt das Fehlen einer guten Maßbeständigkeit ein Problem dar, da das Gewebe leicht in die Richtungen der Planaren Hauptflächen (x- und y-Richtung) gestreckt werden kann. Dies macht die Herstellung von Elektroden und MEAs unter Verwendung dieser Substrate sehr schwierig und folglich teuer.

[0009] Folglich erfordert die Komplexität der herkömmlichen Gasdiffusionselektroden das Zusammenbringen einer Reihe von getrennten Komponenten, beispielsweise Substrat und Katalysatorschichten, was zu einem langwierigen Herstellungsverfahren führt, das eine Reihe von Stufen erfordert. Dies erhöht abermals die Kosten pro Einheit dieser Gasdiffusionselektroden auf Niveaus, die höher sind als sie gegenwärtig zur Herstellung von Anwendungen in Energieerzeugungsvorrichtungen, beispielsweise Brennstoffzellen, die kommerziell praktikabel sind, akzeptabel wären.

[0010] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es folglich, eine Gasdiffusionselektrode mit einer besseren Maßbeständigkeit und Biegsamkeit, die folglich zu niedrigeren Kosten hergestellt werden kann, bereitzustellen. Weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein besseres Herstellungsverfahren anzugeben, das große Zahlen von Elektroden und MEAs bei niedrigen Einheitskosten in hohen Anzahlen und in hoher Ausbeute herzustellen vermag.

[0011] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist folglich eine Gasdiffusionselektrode, die eine biegsame, freistehende Katalysatorschicht umfasst, welche ein kontinuierliches nicht gewebtes Fasernetzwerk und eine polymere Substanz enthält, wobei der Katalysator im Fasernetzwerk eingebettet ist und die nicht gewebten Fasern mit einer oder mehreren polymeren Substanzen vorbeschichtet sind und wobei optional eine zweite oder mehrere Schichten auf die flexible, freistehende Katalysatorschicht aufgebracht ist. Allgemein besitzt das nichtgewebte Fasernetzwerk eine Dichte von weniger als 0,3 g/cm^3, geeigneterweise von weniger als 0,2 g/cm^3, und vorzugsweise von weniger als 0,1 g/cm^3.

[0012] Die Fasern in der Matrix sind normalerweise willkürlich in x- und y-Richtung (in der Ebene) unter Bildung einer zweidimensionalen isotropen Struktur orientiert. Darüber hinaus erfolgt eine willkürliche Orientierung in z-Richtung (senkrecht zur Ebene) bei Einschluß sehr kurzer Fasern mit typischerweise Längen von ≤ 2 mm oder sehr dünnen Fasern, typischerweise mit Durchmessern von ≤ 1 µm. Es ist ferner möglich, in die Fasermatrix unter Verwendung längerer Fasern mit einer Länge von typischerweise ≥ 50 mm in der Zusammensetzung in Kombination mit einem beliebigen Verfahren zum Ablegen der Schicht, die auf das Gemisch eine gerichtete Kraft ausübt, beispielsweise einem Extrudieren oder einem Verfahren vom Papierherstellungstyp, einen anisotropen Charakter einzuführen. Zur erfindungsgemäßen Verwendung geeignete Fasern umfassen Kohlenstoff-, Glas-, Polymer-, Metall- oder keramische Fasern, vorzugsweise Kohlenstoffasern, Glasfasern, Metallfasern oder keramische Fasern mit typischerweise Durchmessern im Bereich von 0,2 µm bis 50 µm und Längen von 0,05 mm bis 300 mm, geeig-

neterweise von 0,5 mm bis 150 mm. Wenn neben Kohlenstoffasern und anderen elektrisch leitenden Fasern andere Fasern verwendet werden, ist es notwendig, daß die Katalysatorkomponente Kohlenstoff und gegebenenfalls eine oder mehrere weitere Katalysatorkomponenten, beispielsweise ein Metall oder ein auf Kohle aufgetragenes Metall, umfaßt, so daß die Endelektrodenstruktur elektrisch leitend ist.

[0013] Unter dem Ausdruck "Katalysator" wird hier und im folgenden ein Material verstanden, das die interessierende Reaktionsrate fördert oder verbessert, das jedoch durch die Reaktion unverändert erhalten bleibt. Die ausgewählte(n) Katalysatorkomponente(n) hängt (hängen) von der Anwendung ab, für die die Gasdiffusionselektrode vorgesehen ist. Hierbei kann es sich beispielsweise um ein Edelmetall oder ein Übergangsmetall in Form des Metalls oder Metalloxids entweder in nicht auf einen Träger aufgetragener Form oder in in dispergierter Form auf einen Kohlenstoffträger aufgetragenen Form, einen Kohlenstoffkomplex oder einen organischen Komplex in Form eines eine große Oberfläche aufweisenden, feinteiligen Pulvers oder Faser oder einer Kombination dieser Optionen handeln.

[0014] Die Polymersubstanzen wirken als Bindemittel, um die Elektrodenschicht zusammenzuhalten. In Abhängigkeit von der verwendeten Polymersubstanz kann diese auch dahingehend wirken, daß sie essentielle Elektrodenstruktureigenschaften, beispielsweise die Steuerung des Hydrophobie/Hydrophilie-Gleichgewichts, liefert. Beispiele für derartige Polymere umfassen Polytetrafluorethylen (PTFE), fluoriertes Ethylen/Propylen (FEP), Polyethylen, Polypropylen und Ethylen/Propylen. Das Polymermaterial kann ferner dahingehend wirken, daß es die Ionenleitungspfade in der Elektrode bereitstellt. Derartige protonenleitende Polymere sind beispielsweise die Perfluorsulfonsäurematerialien, die von E.I. DuPont de Nemours unter der Bezeichnung Nafion® hergestellt werden.

[0015] Gegenstand einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist eine Gasdiffusionselektrode gemäß der obigen Beschreibung, wobei die Katalysatorkomponente aus einem oder mehreren Metallen oder ihren Oxiden in Form von feinteiligen, nicht auf einen Träger aufgetragenen Pulvern oder in Form von Metallen in dispergierter Form auf einem Kohlenstoffträger besteht. In geeigneter Weise kann es sich bei dem einen oder mehreren Metallen um ein Edelmetall (Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, Os, Au und Ag) oder ein Übergangsmetall, das aus den Gruppen IVB, VB, VIB, VIIB, VIII, IB oder IIB des Periodensystems in "Handbook of Chemistry and Physics", 64. Ausgabe, CRC Press ausgewählt ist, oder eine Kombination oder Legierung hiervon handeln. Vorzugsweise besteht das eine oder die mehreren Metalle aus einem Edelmetall, insbesondere Pt, oder einer Legierung hiervon.

[0016] Gegenstand einer zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist eine Gasdiffu sionselektrode gemäß der obigen Beschreibung, wobei die Katalysatorkomponente aus einem oder mehreren Rußen besteht.

[0017] Ein Hauptvorteil der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß eine freistehende, formstabile und hochbiegsame Gasdiffusionselektrode erhalten wird. Der Fall einer Beschädigung der Elektrode bei der Handhabung während der Herstellung ist folglich minimiert, so daß die Zahl der fehlerhaften oder Ausschußelektroden und folglich die Kosten verringert sind. Ferner sind die intrinsischen Materialkosten gegenüber Kohlepapier oder Glasfasergeweben deutlich geringer. Darüber hinaus ist die erfindungsgemäße Elektrode einem kontinuierlichen Herstellungsverfahren in großen Mengen aufgrund ihrer hohen Maßbeständigkeit besser zugänglich.

[0018] Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Gasdiffusionselektroden ist die verbesserte Leistungsfähigkeit infolge der geringeren Massetransportverluste. Während des Betriebs der PEM-Brennstoffzelle wird das Produkt Wasser an der Kathode gebildet. Dies muß in wirksamer Weise aus der Elektrodenstruktur entfernt werden, so daß es sich nicht in der Struktur anreichert und eine weitere Sauerstoffdiffusion (Massentransport) zu den Reaktionsstellen behindert. Bei herkömmlichen Elektroden kann dies nicht in vollständiger Weise erreicht werden, so daß es schwierig wird, die Zelle in wirksamer Weise bei hohen Stromdichten zu betreiben, was zur Verbesserung der Energiedichte ein wünschenswertes Ziel wäre. Die Anwesenheit von Fasern in den Katalysatorschichten kann dabei helfen, die Wirksamkeit der Entfernung des Produkts Wasser von den Katalysatorstellen, wo es gebildet wird, in den Ausgangsmaterialgasstrom, wo es durch den Ausgangsmaterialgasstrom aus der Zelle heraustransportiert wird, zu verbessern. Folglich ist Gegenstand einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfin dung eine zur Verwendung in elektrochemischen Zellen geeignete Gasdiffusionselektrode, die einen Stromkollektor und eine Katalysatorstruktur umfaßt und dadurch gekennzeichnet ist, daß in der den Katalysator enthaltenden Schicht ein kontinuierliches Netzwerk aus Fasern für einen Zweiwegetransport verteilt ist.

[0019] Die erfindungsgemäßen Gasdiffusionselektroden eignen sich für eine Herstellung zu niedrigen Kosten. Die Elektroden können nach einem von zwei allgemeinen Verfahren hergestellt werden.

[0020] Die Elektroden können durch Nehmen eines vorgeformten nicht gewebten Fasermaterials, Vorbeschichtung der nicht gewebten Fasern mit einer oder

mehreren polymeren Substanzen und Applizieren der den Katalysator und Polymermaterialien umfassenden Katalysatorschichten hergestellt werden. Dies kann nach einer beliebigen Anzahl von Beschichtungsverfahren, beispielsweise Bedrucken, Auftragen mit Walzen, mit einem K-Stabverfahren oder mit einem Rakelverfahren, erfolgen.

[0021] Ein zweites Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Gasdiffusionselektrode, das einen weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung darstellt, umfasst das Vermischen der Fasern mit mindestens einer Katalysatorkomponente und einer Polymersubstanz und das anschließende Herstellen der Gasdiffusionselektrode durch angepaßtes Durchführen eines kontinuierlichen Herstellungsverfahrens, beispielsweise eines Papierherstellungsverfahrens, Kalandrierverfahrens oder Extrudierverfahrens.

[0022] Beispielsweise werden bei einem Verfahren auf der Basis der Papierherstellungstechnik die Fasern in Wasser mit mindestens einer Katalysatorkomponente und einer Polymersubstanz unter Bildung einer verdünnten Aufschlämmung dispergiert und anschließend durch kontrollierte Abscheidung der Aufschlämmung auf einem sich bewegenden Siebbett eine kontinuierliche Struktur hergestellt, worauf die Feststoffe entwässert und die faserhaltige Schicht nach einem geeigneten Zeit/Druck/Temperatur-Plan getrocknet/verdichtet werden.

[0023] Ein Hauptvorteil dieses Verfahrens besteht darin, daß die Gasdiffusionselektrode in einer geringeren Anzahl von Schritten unter Verwendung kontinuierlicher Herstellungstechniken, beispielsweise herkömmlicher Papierherstellungstechniken, hergestellt wird, wodurch die Herstellung kosteneffizienter und kommerziell durchführbar wird. Unter Verwendung herkömmlicher Papierherstellungstechniken werden die Fasern in Form einer verdünnten Aufschlämmung in Wasser mit der Katalysatorkomponente und der Polymersubstanz dispergiert, worauf die verdünnte Aufschlämmung anschließend zu einem nichtgewebten Vlies mit einer in das Vlies eingebetteten Katalysatorkomponente abgeschieden und ausgebildet werden kann. Das Vlies kann in fortlaufenden Längen hergestellt werden.

[0024] Dies besitzt den Vorteil, daß die Gasdiffusionselektrode in sehr großen Mengen in minimal einfachster Weise und sehr kosteneffektiv hergestellt werden kann.

[0025] Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß es möglich ist, zwei oder mehr Schichten (mindestens eine der Schichten besteht aus einer erfindungsgemäßen Elektrode) zu vereinigen, wobei eine mehrschichtige Gasdiffusionselektrodenstruktur mit derselben Geschwindigkeit, wie eine einzelne Schicht, hergestellt werden kann.

[0026] Ein weiterer, durch diesen Typ von Matrixstruktur und die Herstellungsverfahren erreichter Vorteil besteht darin, daß der Einbau der Polymermaterialien in die Struktur, anders als bei Überzügen, die auf herkömmliche Materialien, beispielsweise Kohlefaserpapier und Gewebe, bei dem das applizierte Polymer alle verfügbaren Oberflächen beschichtet, aufgebracht werden, sorgfältig gesteuert werden kann. Die Fasern sind vorbeschichtet und auch die Katalysatorkomponenten können mit dem geeigneten Polymer oder den geeigneten Polymeren in der gewünschten Beladungsmenge vorbeschichtet sein, so dass man eine Struktur erhält, die eine beliebige Zahl von Polymertypen enthält, welche sich jeweils an speziellen Bereichen der Struktur befinden. Dies eröffnet die Möglichkeit, die hydrophobe/hydrophile Natur der Matrix maßzuschneidern, um bessere Leistungsfähigkeitseigenschaften zu erreichen. Der Einbau von Protonenaustauschpolymeren in die Struktur wird ferner in einfacher Weise erleichtert, wie dies auch für den Einbau thermoplastischer Polymermaterialien zum Heißformen der Elektroden zu speziellen Formen der Fall ist.

[0027] Die vorliegende Erfindung betrifft ferner eine Membranelektrodenanordnung und ein Verfahren zur Herstellung hiervon, wobei eine oder beide der Elektroden erfindungsgemäße Gasdiffusionselektroden sind. Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft eine Brennstoffzelle und ein Verfahren zur Herstellung hiervon, wobei mindestens eine erfindungsgemäße Gasdiffusionselektrode enthalten ist.

[0028] Die vorliegende Erfindung ist nicht auf die Verwendung der Gasdiffusionselektrode in einer Brennstoffzelle begrenzt. Vielmehr fällt jede beliebige elektrochemische Vorrichtung, die eine Gasdiffusionselektrode gemäß der vorliegenden Erfindung umfaßt, unter den Umfang der vorliegenden Erfindung.

[0029] Die vorliegende Erfindung wird im folgenden anhand eines Beispiels beschrieben, das in keiner Weise beschränkend aufzufassen ist.

[0030] Die erfindungsgemäßen Materialien können entweder als Anode oder als Kathode und in der Tat sowohl als Anode als auch als Kathode in den elektrochemischen Zellen der speziellen Anwendung verwendet werden. In den folgenden Beispielen werden die Elektroden als Kathode in Membranelektrodenanordnungen (MEAs) eingebaut und in einer Protonenaustauschmembranbrennstoffzelle mit Wasserstoff als Anodenbrennstoff und Luft oder reinem Sauerstoff als Kathodenoxidationsmittel bewertet. An der Kathode findet der Großteil der Zelleistungsfähigkeits (Spannungs)-Verluste in Zellen, die mit Wasserstoff als Brennstoff betrieben werden, statt. Die MEAs wurden durch Heißpressen der Anode und Kathode gegen die jeweilige Fläche der festen protonenleitenden Elektrolytmembran gemäß üb-

licher Praxis auf dem einschlägigen Fachgebiet hergestellt.

[0031] Die Anoden waren solche vom eher herkömmlichen Typ, die gegenwärtig in breitem Maße in einer PEMFC eingesetzt werden. Sie umfaßten ein herkömmliches vortefloniertes starres leitendes Kohlefasermaterialpapiersubstrat (Toray TGP-H-090, erhältlich von Toray Industries Inc., Tokio, Japan), auf das eine Schicht aus einem 20 Gew.-% Platin und 10 Gew.-% Ruthenium umfassenden Katalysator (aufgetragen auf Cabot Vulcan XC72R (von Johnson Matthey Inc., New Jersey, USA)) mit einer Elektrodenplatinbeladung von 0,25 mg/cm^2 geometrische Fläche der Elektrode appliziert wurde. Die MEAs wurden in einer PEMFC-Einzelzelle mit einer elektrochemisch aktiven geometrischen Fläche von 50 cm^2 bewertet. Die Einzelzelle bestand aus Graphitplatten, in die Strömungsplatten gedruckt waren, um Ausgangsmaterialgase und Benetzungswasser zu verteilen und um Produkte zu entfernen. Die MEA befand sich zwischen den Strömungsplatten. Der Betrieb der Einzelzelle wurde von einem für diesen Zweck gebauten Teststationsgerät (von Globe Tech, Bryans, Texas, USA) gesteuert. Die "Leistungsfähigkeit" der Brennstoffzelle wurde durch Messen der Spannung und Stromdichtebeziehung nach einem Standardbetriebsverfahren bestimmt. Sofern nicht anders angegeben, waren diese Bedingungen typische, d.h. die Reaktionsgaseinlaßtemperatur betrug 80°C, der Druck sowohl des Anoden- als auch des Kathodenausgangsmaterialgases betrug 3 Atmosphären und die Ausgangsmaterialstöchiometrie betrug 1,5 für Wasserstoff und 2,0 für Luft.

BEISPIEL 1

[0032] Eine erste teilchenförmige Katalysatorkomponente wurde durch Dispergieren von 50 Gew.-Teilen Ruß (Shawinigan-Schwarz, von Chevron Chemicals, Houston, Texas, USA) in 1200 Teilen entmineralisiertem Wasser hergestellt. Diese wurde mit 6 Gew.-Teilen Polytetrafluorethylen (PTFE) in Form einer Dispersion in Wasser (ICI Fluon GP1, 64 Gew.-% Feststoffsuspension) versetzt, worauf das Gemisch verrührt wurde, um die PTFE-Teilchen in dem Kohlenstoffkatalysatormaterial mitzubewegen. Die Aufschlämmung wurde unter Verwendung eines Hochscherungsmischers redispergiert, um ein weiches Gemisch herzustellen.

[0033] Ein zweites teilchenförmiges Katalysatormaterial wurde durch Dispergieren von 100 Gew.-Teilen eines 40 Gew.-% Platin aufweisenden Katalysators, der auf Ruß aufgetragen war (Johnson Matthey FC-40), in 30 Teilen einer 9,5%igen Dispersion von Nafion EW 1100 (E.I. DuPont De Nemours & Co.) in Wasser (hergestellt gemäß den in der EP-A-0 731 520 beschriebenen Verfahren) hergestellt. Der teilchenförmige Katalysator wurde unter Verwendung eines Hochscherungsmischers dispergiert, um ein gleichmäßiges Gemisch herzustellen.

[0034] Als vorgeformte, nichtgewebte Kohlefaserstruktur wurde eine Kohlefasermatte mit einer Dichte von 17 g/m^2 (entspricht 0,07 g/cm^3) (bezogen in Form von Optimat 203 von Technical Fibre Products, Kendal, Cumbria, GB verwendet). Diese wurde mit PTFE durch fünfminütiges Einweichen in einer Lösung aus 120 Gew.-Teilen GP1-PTFE-Emulsion in 2100 Gew.-Teilen Wasser und anschließendes Abtropfenlassen und Trocknen vorbeschichtet. Die beschichtete Kohlefasermatte wurde an Luft auf 350°C erwärmt, um den PTFE zu sintern.

[0035] Die erfindungsgemäße Elektrode wurde durch Verpressen des ersten teilchenförmigen Katalysatormaterials zu einer nichtgewebten Kohlefaserstruktur unter Verwendung eines Vakuumbetts zur Entfernung des Wassers und Ziehen des teilchenförmigen Katalysatormaterials zu der Struktur hergestellt. Man erreichte eine Gesamtfüllung von 11,7 g Shawinigan-Kohlenstoff pro cm^2 geometrische Fläche Kohlefaserpapiers. Die erhaltene Folie wurde bei 260°C und 150 lb pro Sq. Inch 2 min verpreßt, um die Struktur zu verdichten. Eine Schicht des zweiten teilchenförmigen Katalysatormaterials wurde anschließend auf eine Fläche der gefüllten nichtgewebten Struktur appliziert, um eine Platinbeladung von 0,76 mg/cm^2 geometrischer Fläche in der verbleibenden Kohlefaserstruktur zu erhalten, worauf das Ganze bei 200 lb pro Sq. Inch verpreßt wurde, um die Schicht zu verdichten.

[0036] Die Elektrode bildete die Kathode einer MEA, wobei die Fläche der die Platinkatalysatorkomponente umfassenden Elektrode an die Membranelektrolytfläche gebunden war. Die verwendete Membran war eine DuPont Nafion 112. Die Ergebnisse der Einzelzelle sind in **Fig. 1** dargestellt. Sie zeigen, daß mit der MEA, die die billigere, leichter herstellbare erfindungsgemäße Elektrode umfaßt, gute Zelleistungsfähigkeiten erhalten wurden. Beim Betrieb mit reinem Sauerstoff wurden sehr hohe Stromdichten über 2,0 A/cm^2 erreicht. Für die meisten praktischen Anwendungen der PEMFC ist das Oxidationsmittel Luft, wobei diese Anwendungen fordern, daß mindestens eine Stromdichte von 500 mA/cm^2 erreicht wird. Wie in der Figur veranschaulicht, wurden Stromdichten bis zu 1,0 A/cm^2 erreicht, wobei die Ergebnisse Leistungsfähigkeiten darstellen, die typisch für eine zufriedenstellend arbeitende MEA sind. Es ist erwähnenswert, daß bei Betrieb mit Luft die Zellspannung dazu neigte, rascher abzunehmen, als sich die Stromdichte auf 1,0 A/cm^2 erhöhte, verglichen mit den Daten von reinem Sauerstoff. Dies ist ein Beispiel für eine Zellspannungsabnahme infolge eines Massentransportverlustes in Relation mit der Leichtigkeit, mit der das Ausgangsmaterial Sauerstoff in Luft zu den Elektrodenreaktionsstellen diffundieren

kann. Dies ist auch ein typisches Charakteristikum von Auftragungen des Zellstroms gegen die Spannung, wie sie bei herkömmlichen MEAs beobachtet werden, die mit Elektroden hergestellt wurden, die leitende Substrate, wie hochdichtes Kohlefaserpapier, umfassen.

BEISPIEL 2

[0037] Ein erstes teilchenförmiges Katalysatormaterial wurde durch Dispergieren von 80 Gew.-Teilen Shawinigan-Ruß in 1200 Teilen Wasser hergestellt. Dieses wurde mit 20 Gew.-Teilen Polytetrafluorethylenfeststoffen (PTFE) in Form einer Dispersion in Wasser (ICI Fluon GP1, 64 Gew.-% Feststoffsuspension) versetzt, worauf das Gemisch gerührt wurde, um die PTFE-Teilchen in dem Kohlenstoffkatalysatormaterial mitzuführen. Die Aufschlämmung wurde unter Verwendung eines Hochscherungsmischers redispergiert, um ein gleichmäßiges Gemisch herzustellen.

[0038] Geschnittene Kohlefasern (Typ RK 10 von RK Carbon Fibres Ltd., GB) mit einer Faserlänge von 37 mm wurden mit der GP1-Polytetrafluorethylendispersion in Wasser behandelt, um einen 7 gew.-%igen Überzug auf den Fasern zu erhalten. Weitere RK 10-Fasern einer Länge von 12 mm bzw. 1 mm wurden in ähnlicher Weise behandelt.

[0039] Das 1,25 g festes Material (Kohlenstoff- und PTFE-Komponenten) umfassende teilchenförmige Katalysatorgemisch wurde unter Vermischen in entmineralisiertem Wasser (500 cm^3) zusammen mit 0,0105 g der 37 mm langen teflonierten Fasern, 0,089 g der 12 mm langen teflonierten Fasern und 0,43 g der 1 mm langen teflonierten Fasern, 0,0485 g Glasmikrofasern (Evanite 608 von Evanite Fibre Corporation, Corvallis, Oregon, USA) und 0,036 g Polyvinylalkoholpulver (BDH Chemicals, Poole, Dorset, GB) dispergiert. Eine erfindungsgemäße Elektrode wurde aus dem erhaltenen Gemisch in einem Einstufenverfahren basierend auf den Prinzipien der Papierherstellungstechnologie in Form einer Folie einer Größe von 214 cm^2 in einem Standard-SCA-Folienherstellungsgerät (AB Lorentzen & Wettre, Box 4, S-163 93 Stockholm, Schweden) hergestellt. Die Folie wurde bei 100°C an Luft getrocknet und anschließend an Luft bei einer Temperatur von mehr als 350°C gebrannt.

[0040] Eine zweite Schicht eines zweiten teilchenförmigen Katalysatormaterials wurde durch Applizieren einer 40 Gew.-% Platinkatalysator, der sich auf Ruß (Johnson Matthey FC-40) als Träger befand, umfassenden Druckfarbe in einer 9,5%igen Dispersion von Nafion EW 1100 (E.I. DuPont De Nemours % Co.) in Wasser (hergestellt gemäß dem in der EP-A-0 73l 520 beschriebenen Verfahren) auf eine Optimat-203-Kohlefasermatte einer Dichte von 10 g/m^2 ausgeformt und bei 100°C an Luft getrocknet. Die Platinbeladung betrug 0,78 mg/cm^2 geometrische Fläche der Kohlefasermatte.

[0041] Die den zweiten Katalysator enthaltende Elektrodenschicht wurde auf eine Fläche der ersten Elektrodenschicht appliziert, worauf die Schichten bei 200 lb pro Sq. Inch verpreßt wurden, um die Schichten zu verdichten. Die vereinigten zwei Elektrodenschichten bildeten die Kathode einer MEA, wobei die den Platinkatalysator enthaltende Fläche der Kathode an die Membranelektrolytfläche gebunden war. Bei dem Membranelektrolyt handelte es sich um Nafion 115. Die Ergebnisse der Einzelzelle sind in **Fig. 2** dargestellt.

BEISPIEL 3

[0042] Die Herstellung der Kathode gemäß Beschreibung in Beispiel 2 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß der Glasmikrofasergehalt (Evanite 648) in dem Gemisch des ersten teilchenförmigen Katalysators auf 0,097 g erhöht wurde. Die MEA wurde gemäß Beschreibung in Beispiel 2 hergestellt. Die Ergebnisse der Einzelzelle sind in **Fig. 2** dargestellt.

BEISPIEL 4

[0043] Ein erstes teilchenförmiges Katalysatormaterial wurde gemäß Beschreibung beim ersten teilchenförmigen Material in Beispiel 2 hergestellt. Ein zweites teilchenförmiges Katalysatormaterial wurde durch Dispergieren von 85 Gew.-Teilen Ruß (Vulcan XC72R von Cabot Corp., Billerica, Mass., USA) in 1200 Teilen Wasser hergestellt. Diese Dispersion wurde mit 15 Gew.-Teilen Polytetrafluorethylenfeststoff(aus der GP1-Lösung) versetzt, worauf das Gemisch verrührt wurde, um die PTFE-Teilchen in dem Kohlenstoffkatalysatormaterial mitzuführen. Die Aufschlämmung wurde unter Verwendung eines Hochscherungsmischers redispergiert, um ein gleichmäßiges Gemisch herzustellen.

[0044] Ein Gemisch aus 7,8 g des ersten teilchenförmigen Katalysatorgemisches (entspricht 0,603 g Feststoffen) wurde mit einem Gemisch aus 7,8 g des zweiten teilchenförmigen Katalysatorgemisches (entspricht 0,603 g Feststoffen) in Wasser (504 cm^3) zusammen mit 0,0105 g der 37 mm langen teflonierten Fasern, 0,089 g der 12 mm langen teflonierten Fasern und 0,43 g der 1 mm langen teflonierten Fasern, 0,097 g Glasmikrofasern (Evanite 608) und 0,036 g Polyvinyialkoholpulver (BDH) unter Verwendung eines Blendermischers dispergiert. Eine erfindungsgemäße Elektrode wurde aus dem erhaltenen Gemisch in einem Einstufenverfahren basierend auf den Prinzipien der Papierherstellungstechnologie in Form einer Folie einer Größe von 214 cm^2 in einem Standard-SCA-Folienformgerät (AB Lorentzen **§** Wettre, Box 4, S-163 93 Stockholm, Schweden) hergestellt.

Die Folie wurde bei 100°C luftgetrocknet und anschließend an Luft bei einer Temperatur von mehr als 350°C gebrannt.

[0045] Eine weitere Kathodenelektrodenschicht, die ein Platinkatalysatormaterial umfaßte, wurde gemäß Beschreibung in Beispiel 2 hergestellt. Die vollständige Kathode und die MEA wurden gemäß Beschreibung in Beispiel 2 hergestellt. Die Ergebnisse der Einzelzelle beim Betrieb an Luft sind in Fig. 2 dargestellt. Die Beispiele 2, 3 und 4, in denen die erfindungsgemäßen Elektroden im Rahmen einer noch kostengünstigeren und einfacher durchführbaren einzelnen Verfahrensstufe durch Einarbeiten der Katalysatorkomponenten in den nichtgewebten Fasermaterialien hergestellt wurden, lieferten abermals MEAs mit sehr akzeptablen Strom/Spannungs-Leistungsfähigkeitseigenschaften. Ein Vergleich der Beispiele 2 und 3 zeigt, daß die Hochstromdichteleistungsfähigkeit deutlich durch die Zusammensetzung des zur Herstellung der Elektrode verwendeten Fasergemisches beeinflußt wurde, wobei das Beispiel 3 die bessere Hochstromdichteleistungsfähigkeit infolge der besseren Massentransporteigenschaften zeigt. Dieses Merkmal der Elektrode ist für Anwendungen der PEMFC in motorbetriebenen Fahrzeugen besonders wichtig, in denen ein Zellenbetrieb bei stetig höheren Stromdichten ein Erfordernis zur Verringerung der Größe, des Gewichts und der Kosten des Brennstoffzellenstapels ist.

Patentansprüche

1. Gasdiffusionselektrode, die eine biegsame, freistehende Katalysatorschicht umfasst, welche ein kontinuierliches nicht gewebtes Fasernetzwerk und eine polymere Substanz enthält, wobei der Katalysator im Fasernetzwerk eingebettet ist und die nicht gewebten Fasern mit einer oder mehreren polymeren Substanzen vorbeschichtet sind und wobei optional eine zweite oder mehrere Schichten auf die flexible, freistehende Katalysatorschicht aufgebracht ist.

2. Gasdiffusionselektrode mit einer flexiblen freistehenden Schicht, die ein Gemisch aus
(a) nichtgewebten Fasern;
(b) einem oder mehreren Katalysatormaterialien und
(c) einer oder mehreren polymeren Substanzen
umfasst; wobei der Katalysator im Fasernetzwerk eingebettet ist und die nicht gewebten Fasern mit einer oder mehreren polymeren Substanzen vorbeschichtet sind und wobei optional eine zweite oder mehrere Schichten auf die flexible, freistehende Katalysatorschicht aufgebracht ist.

3. Gasdiffusionselektrode nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Dichte des nichtgewebten Netzwerks der Fasern kleiner als 0,3 g/cm^3 ist.

4. Gasdiffusionselektrode nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Dichte des nichtgewebten Netzwerks der Fasern kleiner als 0,1 g/cm^3 ist.

5. Gasdiffusionselektrode nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die nichtgewebten Fasern einen Durchmesser von 0,2 µm bis 50 µm aufweisen.

6. Gasdiffusionselektrode nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die nichtgewebten Fasern 0,05 mm bis 300 mm lang sind.

7. Gasdiffusionselektrode nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die nichtgewebten Fasern an eine oder mehrere Polymersubstanzen unter Bildung einer flexiblen Matrix gebunden sind.

8. Gasdiffusionselektrode nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das eine oder die mehreren Katalysatormaterial(ien) mit einer oder mehr Polymersubstanzen kombiniert ist bzw. sind.

9. Gasdiffusionselektrode nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die nichtgewebten Fasern mit einer oder mehr Polymersubstanzen vorbeschichtet sind.

10. Gasdiffusionselektrode nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die nichtgewebten Fasern Kohlefasern sind.

11. Gasdiffusionselektrode nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das (die) Katalysatormaterial(ien) aus einem oder mehreren Metallen oder einem Metalloxid hiervon in Form eines feinteiligen, nicht auf einem Träger befindlichen Pulvers oder in Form eines Metalls in dispergierter Form auf einem Kohleträger besteht (bestehen).

12. Gasdiffusionselektrode nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das (die) Katalysatormaterial(ien) aus einem oder mehreren Edelmetallen oder einem Übergangsmetall oder einer Kombination oder Legierung hiervon besteht (bestehen).

13. Gasdiffusionselektrode nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das (die) Katalysatormaterial(ien) aus Ruß besteht (bestehen) oder Ruß umfaßt (umfassen).

14. Gasdiffusionselektrode nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die eine zweite Katalysatorschicht umfaßt, die auf die flexible freistehende Katalysatorschicht appliziert ist.

15. Gasdiffusionselektrode nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die eine zweite Katalysatorschicht umfaßt, die auf die flexible, freistehende Katalysatorschicht appliziert ist, wobei die zweite

Schicht ein oder mehrere Metalle oder ein Oxid hiervon in Form eines nicht auf einen Träger aufgetragenen feinteiligen Pulvers oder eines oder mehrere Metalle in dispergierter Form auf einem Kohlenstoffträger umfaßt.

16. Gasdiffusionselektrode nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die eine zweite Katalysatorschicht umfaßt, die auf die flexible freistehende Katalysatorschicht appliziert ist, wobei die zweite Schicht ein oder mehrere Edelmetalle oder ein Übergangsmetall oder eine Kombination oder Legierung hiervon umfaßt.

17. Gasdiffusionselektrode nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die eine zweite oder mehr Schichten umfaßt, die auf die flexible freistehende Schicht appliziert sind, wobei mindestens die zweite Schicht ein auf Ruß als Träger aufgetragenes teilchenförmiges Metall in einer Polymerdispersion umfaßt.

18. Verfahren zur Herstellung einer Gasdiffusionselektrode nach einem der vorhergehenden Ansprüche durch Vermischen der Fasern mit mindestens einer Katalysatorkomponente oder einer Polymersubstanz und anschließendes Ausbilden der Gasdiffusionselektrode durch angepaßtes Durchführen eines kontinuierlichen Herstellungsverfahrens.

19. Verfahren nach Anspruch 18, wobei das kontinuierliche Herstellungsverfahren auf einer Papierherstellungstechnologie basiert.

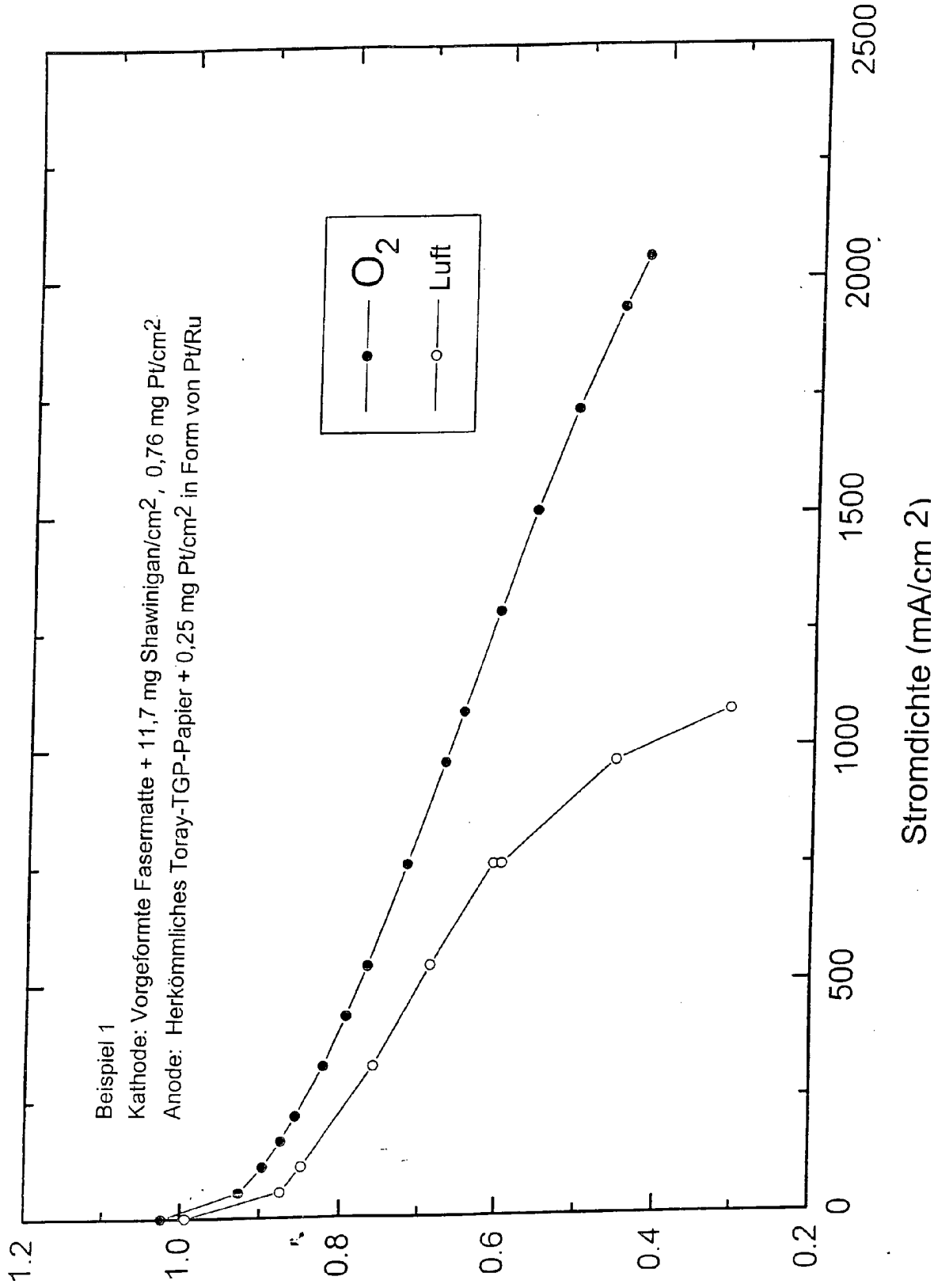
20. Membranelektrodenanordnung, wobei eine oder beide der Gasdiffusionselektroden aus einer Elektrode gemäß einem der Ansprüche 1 bis 17 besteht (bestehen).

21. Brennstoffzelle mit einer Gasdiffusionselektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 17.

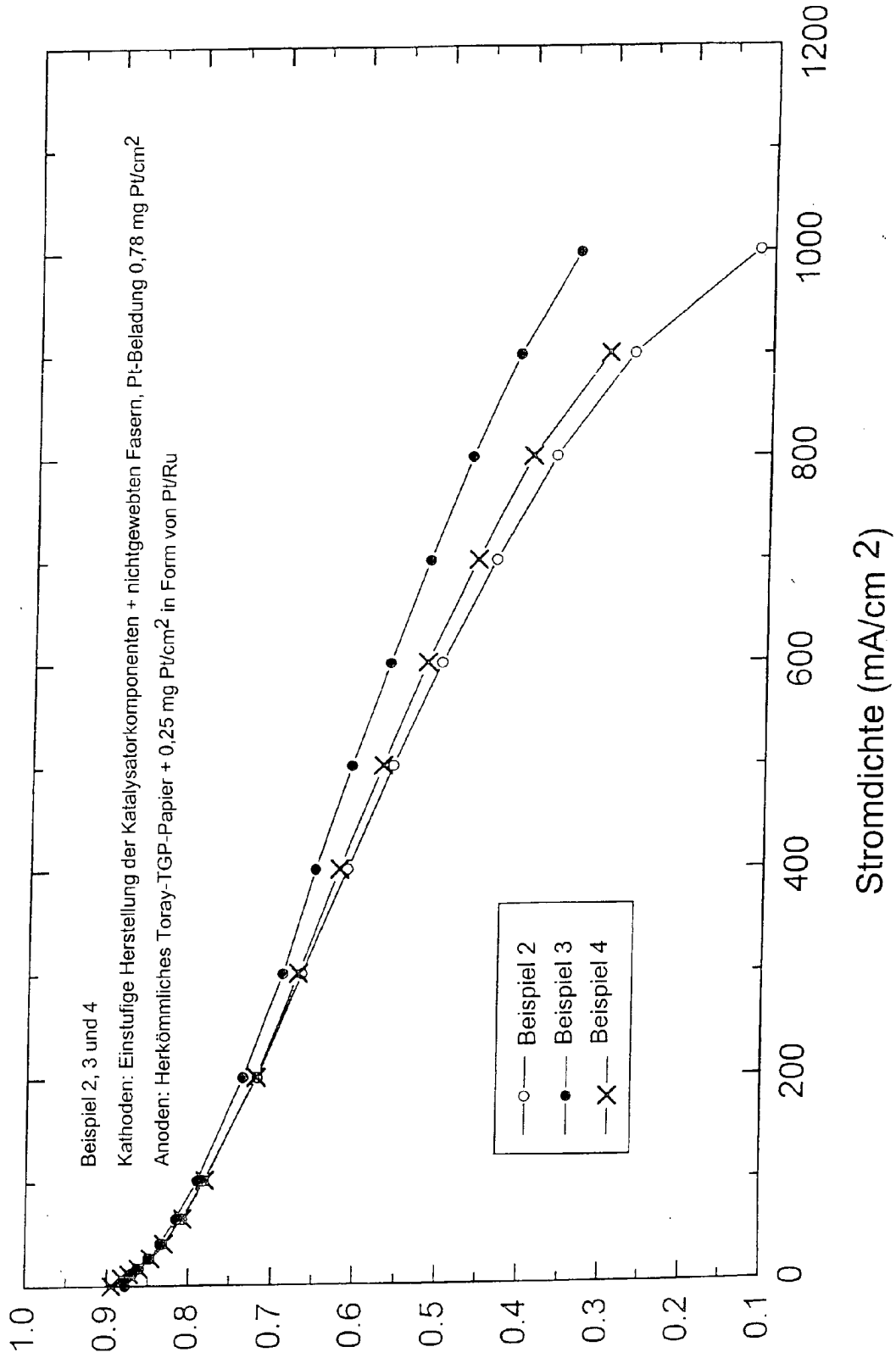
Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Figur 1



Figur 2


Beispiel 2, 3 und 4
Kathoden: Einstufige Herstellung der Katalysatorkomponenten + nichtgewebten Fasern, Pt-Beladung 0,78 mg Pt/cm2
Anoden: Herkömmliches Toray-TGP-Papier + 0,25 mg Pt/cm2 in Form von Pt/Ru
Beispiel 2
Beispiel 3
Beispiel 4
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
200
400
600
800
1000
1200
Stromdichte (mA/cm 2)