

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-288620

(P2004-288620A)

(43) 公開日 平成16年10月14日(2004. 10. 14)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 8/02	HO 1 M 8/02 E	5 HO 1 8
HO 1 M 4/86	HO 1 M 8/02 P	5 HO 2 6
HO 1 M 4/88	HO 1 M 4/86 B	
HO 1 M 8/10	HO 1 M 4/88 K	
	HO 1 M 4/88 Z	
審査請求 未請求 請求項の数 12 O L 外国語出願 (全 25 頁) 最終頁に続く		
(21) 出願番号 特願2003-408661 (P2003-408661)	(71) 出願人 595123069	
(22) 出願日 平成15年12月8日 (2003. 12. 8)	ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャ フト	
(31) 優先権主張番号 10257643.2	ドイツ連邦共和国 デー-67056 ル ートビヒシャフェン (番地なし)	
(32) 優先日 平成14年12月10日 (2002. 12. 10)	(74) 代理人 100100354	
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)	弁理士 江藤 聡明	
	(72) 発明者 スフェン、タテ	
	ドイツ、67271、ノイライニンゲン、 アム、ヒンケルシュタイン、3	
	(72) 発明者 アンドレアス、フィッシャー	
	ドイツ、68165、マンハイム、モルト ケシュトラーセ、19	
	最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 膜電極組立品の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高分子電解質膜燃料電池における電極上の触媒担持を最適に行なう。

【解決手段】 本発明は、高分子電解質膜を含んでおり、該高分子電解質膜にはその両面に適用された反応層と場合によりガス分配層とが設けられておりかつ上記反応層の少なくとも一層には少なくとも1種の触媒成分と電子伝導体とが含まれている膜電極組立品の製造方法であって、A) 少なくとも1種の触媒成分のイオンを、高分子電解質膜および／または反応層中に導入されたイオノマー中に導入する工程、B) 電子伝導体を、上記高分子電解質膜の両面に適用する工程、および、C) 上記高分子電解質膜および／または反応層に導入されたイオノマーから、上記高分子電解質膜の少なくとも一方の面上の電子伝導体上に、上記触媒成分のイオンを電気化学的に蓄積させる工程、を含むことを特徴とする製造方法を提供する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高分子電解質膜を含んでおり、該高分子電解質膜にはその両面に適用された反応層と場合によりガス分配層とが設けられておりかつ前記反応層の少なくとも一層には少なくとも 1 種の触媒成分と電子伝導体とが含まれている膜電極組立品の製造方法であって、

A) 少なくとも 1 種の触媒成分のイオンを、高分子電解質膜および／または反応層中に導入されたイオノマー中に導入する工程、

B) 電子伝導体を、前記高分子電解質膜の両面に適用する工程、および、

C) 前記高分子電解質膜および／または反応層に導入されたイオノマーから、前記高分子電解質膜の少なくとも一方の面上の電子伝導体上に、前記触媒成分のイオンを電気化学的に蓄積させる工程、

を含むことを特徴とする製造方法。

【請求項 2】

前記工程 C) における触媒成分のイオンの電気化学的蓄積を燃料電池の作動条件下で行なうことを特徴とする、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

前記燃料電池の作動条件下での電気化学的蓄積の間に作動条件を変化させることを特徴とする、請求項 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

前記工程 C) における触媒成分のイオンの電気化学的蓄積を電解条件下で行なうことを特徴とする、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 5】

前記電解条件が、一定のまたは時間によって変動する直流電圧または交流電圧の印加を含むことを特徴とする、請求項 4 に記載の製造方法。

【請求項 6】

工程 C) において、元素周期律表の第 3 ～ 第 14 族に属する少なくとも 1 種の元素を、触媒成分として、前記高分子電解質膜の少なくとも一方の面上の電子伝導体上に蓄積させることを特徴とする、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 7】

工程 C) において、Pt、Co、Fe、Cr、Mn、Cu、V、Ru、Pd、Ni、Mo、Sn、Zn、Au、Ag、Rh、Ir、W からなる群に属する少なくとも 1 種の元素を、触媒成分として、カソード側の電子伝導体上に蓄積させることを特徴とする、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 8】

工程 C) において、Pt、Co、Fe、Cr、Mn、Cu、V、Ru、Pd、Ni、Mo、Sn、Zn、Au、Ag、Rh、Ir、W からなる群に属する少なくとも 1 種の元素を、触媒成分として、アノード側の電子伝導体上に蓄積させることを特徴とする、請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 9】

前記電子伝導体が、不織布、繊維または粉末の形態のカーボンを含むことを特徴とする、請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 10】

前記工程 B) において適用される電子伝導体が、Pt、Co、Fe、Cr、Mn、Cu、V、Ru、Pd、Ni、Mo、Sn、Zn、Au、Ag、Rh、Ir、W からなる群に属する少なくとも 1 種の触媒成分を含むことを特徴とする、請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 11】

工程 B) において、電子伝導体と共にイオン伝導体を高分子電解質膜の少なくとも一方の面に適用することを特徴とする、請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 12】

工程 A)において、高分子電解質膜中に触媒成分を $0.000005 \sim 0.05 \text{ mmol} / \text{cm}^2$ の量で導入することを特徴とする、請求項 1～11 のいずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、触媒活性な電極を含む、特に高分子電解質膜燃料電池のための膜電極組立品の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

燃料電池は化学的エネルギーを電気的エネルギーに変換するエネルギー変換器である。燃料電池では、電気分解と逆の反応が起こる。今日では様々な種類の燃料電池が知られており、これらは通常は動作温度の点で互いに異なる。しかしながら、電池の構成は全ての種類の電池において原則として同一である。通常これらの電池は、反応が起こるアノードとカソードの2個の電極と、この2個の電極間に存在する電解質と、を含む。高分子電解質膜 (PEM) 燃料電池の場合には、使用される電解質がイオン (特に H^+ イオン) を伝導する高分子膜である。この電解質は3つの機能を有している。即ち、イオン接触を提供する機能、電気的接触を防止する機能に加えて、両電極に供給されるガスの分離を確保する機能を有している。酸化還元反応において一成分として反応するガスは、通常は電極に供給される。電極は、ガス (例えば水素またはメタノールと酸素) を供給する機能、水や CO_2 のような反応生成物を除去する機能、出発物質を触媒的に反応させる機能、および電子を取り除きあるいは供給する機能を有する。化学的エネルギーから電気的エネルギーへの変換は、触媒活性サイト (例えば白金)、イオン伝導体 (例えばイオン交換高分子)、電子伝導体 (例えばグラファイト) およびガス (例えば H_2 および O_2) の3相界面で生じる。触媒はできるだけ広い活性表面の面積を有していることが重要である。

【0003】

先行技術における PEM 燃料電池の組立は、通常、イオン伝導体 (イオノマー) の溶液または懸濁液とカーボンブラック上に担持された触媒とを混合し、得られた混合物をイオン伝導性の膜上に適用する工程を含む。しかしこの工程によると、電子伝導体上に存在する触媒がイオン伝導体によって完全に利用されて活性になる、という作用が保証されないという問題がある。

【0004】

その上触媒を最適な状態で使用していないため、多量の (高価な) 触媒の担持がしばしば必要になる。膜の全領域に渡って塗布される触媒のうちの多くの部分が事実上利用されていない、という事実があるからである。というのは、触媒の一部がイオノマーによって利用されておらず、かつ膜におけるイオン伝導が通常は膜の全領域に渡って生じず、例えば相分離の結果生じるイオンチャンネルを介して、またはイオン伝導体で満たされた非伝導性高分子の細孔を介して生じるからである。このようなチャンネルの末端に位置する触媒原子は、電気化学反応において特に有効に関与することができる。その上、組織補強されたまたは不均一な膜の場合には、イオン移送に関与せずかつ結果的に電極中に存在する触媒の一部を遮蔽する領域が形成される。この結果的に利用されない触媒部分があるため、例えば燃料電池が高額になる。

【0005】

電気化学的な反応域にのみ触媒を系統的に配置する方法が、US 5084144 号明細書に記載されている。このガス拡散電極の電気化学的活性を向上させる方法では、触媒金属を電解液からガス拡散電極上に蓄積させる。従って、触媒金属は膜のイオンチャンネルの末端にのみ系統的に蓄積せず、膜の全領域に渡って蓄積する。この方法の更なる欠点は、再生するのが難しく高価である貴金属を含む高価な電解液が必要である点である。また、電解質に溶解した貴金属触媒の利用率が低い。さらに上記電解液は一般に所望の触

10

20

30

40

50

媒イオンのみではなく他のイオンも含有しており、この他のイオンがガス拡散電極上に蓄積し、蓄積した触媒層の汚染物質となる。

【0006】

固体電解質上に電気化学的に金属を蓄積させる方法が、D E - A - 2 8 2 1 2 7 1 号明細書に記載されている。この方法では、塩のような金属を含む溶液で処理された乾燥状態の固体電解質を電解槽に挿入し、電解処理を行なう。この処理において、電解槽は所定時間一定の電流密度に保たれる。この結果、この電解質の表面が連続的にコーティングされる。従って、触媒原子は燃料電池の作動条件下で触媒活性な部分だけでなく固体電解質表面全体に存在することになる。

【0007】

【特許文献1】米国特許第5084144号明細書

【特許文献2】独国出願公開第2821271号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

従って、本発明の目的は、P E M燃料電池の電極上に触媒が最適に担持される方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記目的は、高分子電解質膜（P E M）を含んでおり、該P E Mにはその両面に適用された反応層と場合によりガス分配層とが設けられておりかつ上記反応層の少なくとも一層には少なくとも1種の触媒成分と電子伝導体とが含まれている、特にP E M燃料電池のための膜電極組立品（M E A）の製造方法であって、

A）少なくとも1種の触媒成分のイオンを、高分子電解質膜および／または反応層中に導入されたイオノマー中に導入する工程、

B）電子伝導体を、上記高分子電解質膜の両面に適用する工程、および、

C）上記高分子電解質膜および／または反応層に導入されたイオノマーから、上記高分子電解質膜の少なくとも一方の面上の電子伝導体上に、上記触媒成分のイオンを電気化学的に蓄積させる工程、

を含むことを特徴とする製造方法によって達成される。

【0010】

本明細書に関する限り、“高分子電解質膜”という語は、電解質として作用する高分子膜または電解質として作用する物質（例えばイオノマー、酸）で膜の細孔が満たされている高分子膜のいずれかの意味を表す。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

上述の、サンドイッチ状に配列した電極／膜／電極から成る少なくとも1個の膜電極組立品（M E A）は、P E M燃料電池の中心的構成要素である。P E M燃料電池は、一般的には多数の膜電極組立品が積層された配列を含む。各電極は通常反応層を含み、ガスに作用する燃料電池の場合にはさらにガス分配層を含む。

【0012】

ガス分配層は電極用の機械的支持体として機能することができ、また各ガスの反応層中の適当な分布と電子の捕集とを確保する。特に一方では水素により他方では酸素または空気により作動する燃料電池の場合には、ガス分配層が必要である。

【0013】

反応層は、燃料電池の作動の間に電気化学的反応が適当に生ずる部位である。反応層のうちの少なくとも1層は、例えば水素の酸化反応および酸素の還元反応を触媒的に進行させる少なくとも1種の触媒成分を含む。あるいは、反応層が異なる機能を有する複数の触媒物質を含んでいてもよい。さらに、反応層は機能性高分子（イオノマー）または非機能性高分子を含んでもよい。

10

20

30

40

50

【0014】

さらに、反応層における電子伝導体は特に燃料電池反応の間に流れる電流を伝導する機能を果し、また触媒物質用の担体物質として機能する。

【0015】

本発明の方法を実施する上で、触媒成分のイオンをまず高分子電解質膜中に導入する。同様に、所望により反応層に組み込んでおくことができるイオノマー中にこのイオンをさらに導入することができる。

【0016】

高分子電解質膜は、カチオン伝導性高分子物質（以後、“イオノマー”とも表記する。）からなる。慣用的には、酸基、特に硫酸基を有するテトラフルオロエチレン-フルオロビニルエーテル共重合体を使用される。このような物質は、例えばE. I. du Pont 10
tからNafion（登録商標）の名で市販されている。本発明において使用することができるイオノマーの例としては、以下の高分子物質またはその混合物が挙げられる。

【0017】

- Nafion（登録商標）（DuPont（米国）製）
- “Dow experimental membrane”（Dow Chemicals（米国）製）のような一部または全部がフッ素化された高分子
- Aciplex-S（登録商標）（旭ケミカル（日本）製）
- Raipore R-1010（Pall Rai Manufacturing Co.（米国）製） 20
- Flemion（旭硝子（日本）製）
- Raymion（登録商標）（Chlorine Engineering Corp.（日本）製）。

【0018】

あるいは、この他に、特にフッ素を含まないイオノマー物質、例えばスルホン化フェノールホルムアルデヒド樹脂（直鎖型または架橋型）、スルホン化ポリスチレン（直鎖型または架橋型）、スルホン化ポリ-2, 6-ジフェニル-1, 4-フェニレンオキシド、スルホン化ポリアリールエーテルスルホン、スルホン化ポリアリーレンエーテルスルホン、スルホン化ポリアリールエーテルケトン、ホスホン化ポリ-2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンオキシド、スルホン化ポリエーテルケトン、スルホン化ポリエーテルエーテルケトン、アリールケトンまたはポリベンゾイミダゾール、を使用することができる。 30

【0019】

さらに、ポリベンゾイミダゾール-リン酸、スルホン化ポリフェニレン、スルホン化ポリフェニレンスルフィドおよび高分子- SO_3X （ $\text{X}=\text{NH}_4^+$ 、 NH_3R^+ 、 NH_2R_2^+ 、 NHR_3^+ 、 NR_4^+ ）型のポリマー状スルホン酸、またはこれらの混合物を含む高分子物質が使用される。

【0020】

上述の高分子物質に加え、使用されるイオン交換物質はこのイオン交換物質の特性（例えば伝導性）を有利に導く他の無機および／または有機成分（例えば珪酸塩、鉍物、粘度、シリコーン樹脂）を含むことができる。 40

【0021】

多孔質の非伝導性高分子を使用することもでき、この場合には例えばイオノマー（例えばGoresellect Gore（米国）製）または酸（例えば H_3PO_4 、 H_2SO_4 、メタンスルホン酸）で満たされた細孔により伝導性が確保される。

【0022】

高分子電解質膜中への触媒物質のイオンの導入は、公知の技術によって行なわれる。好ましくは、触媒物質を高分子電解質膜が含浸されている液中にイオン形態で存在させる。この工程では、イオン交換により触媒物質のイオンが膜に結合する。例えばNafion（登録商標）のイオン性 SO_3H 基に結合する。

【0023】

酸で満たされた膜の場合には、膜に触媒物質のイオンを導入するために、触媒物質と酸とを混合することができる。

【0024】

本発明の一形態では、触媒物質イオンの高分子電解質膜中への拡散は、外部電界を印加することによって促進される。

【0025】

本発明の方法における次の工程B)は、高分子電解質膜の両面に電子伝導体を適用する工程である。この工程は公知技術によって実行することができ、例えば、粉末としてのまたは可能ならばイオノマー溶液中に溶解させた状態の電子伝導体を膜上にまたは担体上に直接噴霧するという乾式または湿式噴霧法によって行なうことができ、場合によりさらに膜への熱間圧縮接合を行なう。この適用工程はこの他にスクリーン印刷法または焼結法によって行なうことができ、場合によりさらに膜への熱間圧縮接合を行なう。さらに、電子伝導体層中に組入れられるイオノマー中への触媒成分のイオンの導入も考えられる。

【0026】

本発明の方法における次の工程C)に先立って、少なくとも1個の膜電極組立品の大部分を仕上げ、電流を印加することができる装置または反応物（例えば H_2/O_2 ）を供給すると同時に電流を伝導することができる装置内に配置する。また、本発明の方法の工程C)を実行し、加工された少なくとも1個の膜電極単位を次いで高分子電解質膜燃料電池中に配置するという連続法も考えられる。

【0027】

工程C)に先立ってPEM燃料電池中にまたは電気化学的蓄積を行なうのに好適な装置内に配置された膜電極組立品では、工程A)において膜中に導入された触媒物質は膜内に結合した（例えば負に帯電したスルホン基に結合した）イオンの形態で存在する。本発明の方法の工程C)では、触媒物質は高分子電解質膜からこの膜の少なくとも一方の面上の電子伝導体上に電気化学的に蓄積する。この電気化学的蓄積は、本明細書では、化学的エネルギーが電気エネルギーに変化するかまたは逆の変換が起こると共に生じる触媒成分の蓄積を意味する。この場合のメカニズムは膜内でのイオン移送と電極反応の進行である。

【0028】

本発明の方法の利点は、膜からの触媒成分の電気化学的な蓄積の結果、触媒成分が電気化学的に活性な3相界面が存在する部位にのみ蓄積可能である点である。従って、触媒成分は膜のイオンチャンネルが終了する部位に存在する電子伝導体上に特別に蓄積する。その結果触媒成分の連続層が形成されず、その代わりに触媒が最適に利用される場所のみに蓄積する。この結果、燃料電池の性能を低下させずに触媒担持量を効果的に低減することができる。例えば、電子伝導体上のPtの担持量が 1 mg/cm^2 未満である燃料電池の作動が可能である。触媒担持量の低減により、MEAの組立が好適にも低価格で可能になる。というのは、使用される触媒成分が通常金属だからである。本発明において触媒成分は高分子電解質膜の内部にイオンとして高分散状態で存在しているため、溶液からの触媒イオンの蓄積に比較すると、本発明の方法では他の不要なイオンの形態の不純物が電子伝導体上に蓄積しないで膜中に存在する触媒イオンのみが蓄積するという利点がある。本発明の方法の別の利点は、高分子電解質膜燃料電池を組み立てる工程数が少ないという点である。この点も価格面で有効である。これらの可能な価格低減により、PEM燃料電池をさらに幅広い用途、例えば燃料電池自動車または家庭用電力供給機のための静置型燃料電池における用途、に使用できるようになる。

【0029】

本発明の好ましい形態では、本発明の方法の工程C)における触媒成分のイオンの電気化学的蓄積は、燃料電池の作動条件下で電流を伝導すると共に燃料電池の反応物を供給可能な装置を操作することによって、例えばPEM燃料電池を燃料電池の作動条件で操作することによって行なわれる。蓄積の間に操作条件（負荷周期、電流、電圧、ガス組成、温度、圧力等）を変化させることにより、蓄積の結果（分散性、粒子サイズ）を系統的に制御することができる。

10

20

30

40

50

【0030】

電気化学的蓄積を例えば H_2/O_2 、空気燃料電池作動条件下で行なう場合には、本発明の工程C)を行なう前に、ガス分配層をそれぞれの電子伝導体にまたは反応層に適用することが必要である。このガス分配層（例えばカーボン不織布（E-Tek製カーボン布）またはカーボン紙（例えばトーレカーボン紙（Electrochem. Inc製）、Spectracorpカーボン紙（Spectracorp製）、Sicracetガス拡散体（SGL Carbon製）））は、電気化学的蓄積（工程C)）に先立って、貼付法、圧延法、熱間圧縮法または他の公知の方法により適用される。次いで装置のアノードに例えば水素を供給し、カソードに例えば酸素を供給する。好ましくは既に反応の活性化エネルギーを低下させる触媒を含んでいるアノードでは、 H^+ イオンと電子が水素の酸化により発生する。この H^+ イオンは、工程A)で膜内に導入された触媒成分のイオンと共に、好ましくは既に少量の触媒成分を含んでいるカソードの方向に膜を通して移動し、カソードでは酸素の水への還元および触媒カチオンの蓄積が生じる。還元のために必要な電子は、外部電気回路を通してアノードからカソードに流れる。従って、触媒カチオンは有利にも更なる工程を要することなく電子伝導体上の正確な位置に蓄積してしっかりと付着し、燃料電池において触媒はこの位置で最適に利用される。

【0031】

あるいは、液体環境で、例えば直接メタノール燃料電池のような直接酸化燃料電池内で、電子伝導体に少なくとも1種の触媒成分を電気化学的に蓄積することも可能である。

【0032】

本発明の別の好ましい形態では、本発明の方法の工程C)における触媒成分のイオンの電気化学的蓄積を、触媒成分の電解蓄積のために電流を印加することができる装置を操作することにより行なう。こめ形態は、例えば装置（例えばPEM燃料電池）を電解条件下で操作することにより行なわれる。本発明の方法の工程C)に先立って、膜電極組立品の大部分を仕上げてから装置（例えばPEM燃料電池）内に配置し、膜内に存在するイオンを電解により電子伝導体上に蓄積させる。このようにして蓄積する触媒イオンは膜のイオン伝導領域の末端に正確に配置し、従って全部が活性になる。電解は、装置（例えば燃料電池）の電極に印加された直流電圧によって実行することができる。その結果、高分子電解質膜に均一に分散している金属イオンが、カソードで電子伝導体上に蓄積する。燃料電池のどちら側（アノード側またはカソード側）の電子伝導体上に触媒成分を蓄積させるかに依存して、電解処理間の電極の極性を選択する。

【0033】

本発明の好ましい形態では、触媒成分を蓄積させるための電解は、時間によって変動する直流電圧（例えばパルス印加直流電圧）または時間によって変動する直流電流を燃料電池の電極上に印加することによって行われる。この方法によると、蓄積した粒子の粒子サイズおよび触媒（例えば貴金属）の表面形態を制御することができるという利点がある。

【0034】

本発明の別の好ましい形態では、膜からそれぞれの電子伝導体上への触媒成分の蓄積のための電解は、交流電圧（またはその代わりに極性を周期的に転換した直流電圧）または交流電圧を重ねた直流電圧を燃料電池の電極に印加することによって行われる。この形態では、触媒成分を2つの電極上に交互に蓄積させ続けることができる。この形態は、触媒が均一に非常に微細な形態で両電極上に蓄積するという利点がある。

【0035】

本発明の好ましい形態では、工程C)において元素周期律表の第3族～14族、好ましくは第8族～14族に属する少なくとも1種の元素を、触媒成分として、高分子電解質膜の少なくとも一方の面上の電子伝導体上に蓄積させる。これらの電気化学触媒は、燃料電池の反応（水素の酸化または酸素の還元）を触媒的に促進する。本発明の方法によると、これらの触媒的に活性な成分は、高分散状態で担体としての電子伝導体の表面に適用される。上述の触媒活性成分は、本発明の工程A)において、好ましくは $0.000005 \sim 0.05 \text{ mmol/cm}^2$ の量で高分子電解質膜中に導入される。

【0036】

本発明の好ましい形態では、工程C)において、Pt、Co、Fe、Cr、Mn、Cu、V、Ru、Pd、Ni、Mo、Sn、Zn、Au、Ag、Rh、Ir、Wからなる群に属する少なくとも1種の元素を、触媒成分として、燃料電池のカソード側の電子伝導体上に蓄積する。この処理の過程で、燃料電池の反応の活性化エネルギーを低下させるのに必要な別の触媒物質を、電子伝導体上に予め存在させておいてもよい。例えば、本発明の方法の工程C)において、第2触媒活性物質としてCuを、第1触媒活性物質として予め白金を担持させた電子伝導体上に蓄積させることができる。上述の燃料電池のカソード側に蓄積されるべき触媒活性成分Pt、Co、Fe、Cr、Mn、Cu、V、Ru、Pd、Ni、Mo、Sn、Zn、Au、Ag、Rh、Ir、Wは、本発明の工程A)において、好ましくは $0.000005 \sim 0.05 \text{ mmol/cm}^2$ の量で高分子電解質膜中に導入される。

【0037】

燃料電池の作動条件下において、酸素のカソード還元にある種の問題が存在することがわかっている。即ち、先行技術として記載した燃料電池のカソード極物質部に高反応性の過酸化性酸素種（例えば $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{HOO}\cdot$ ）が形成され、この種が電極のイオノマーとプロトン透過性膜を不可逆的に損傷させる。過酸化阻害活性を有する添加物を電極物質中にまたは電極物質部に特別に導入すると、燃料電池の耐用期間または動作持続時間および経済効率が向上する。尚、本明細書において、“過酸化阻害活性”とは、過酸化物の形成を防止する性質および既に形成された過酸化物を分解する性質を意味する。また、本明細書における過酸化物とは R-O-O-R 型の全ての化合物とこれに関連するフリーラジカル（ $\text{RO}\cdot$ または $\text{ROO}\cdot$ ）を意味し、Rは好ましくは水素である。例えば、 $\text{HOO}\cdot$ は過酸化水素 H_2O_2 に対応する過酸化物型のフリーラジカルである。燃料電池の電極内部または電極上に好適な過酸化阻害活性化合物および／または過酸化阻害活性元素を適用すると、燃料電池動作条件下で過酸化物の形成の抑制または形成された過酸化物の急速な分解が生じる。従って、反応性の高い過酸化物によるイオン交換膜の不可逆的な損傷はもはや認められない。微視的可逆性の原則により過酸化物を分解する物質は過酸化物を形成することもできる点を考慮すると、この現象はまさに驚くべきことである。例えば、燃料電池の動作条件下では O_2 が供給され続けられるため、白金は過酸化物形成剤として作用する。他の条件下では、白金は過酸化物破壊剤として使用される。別の過酸化阻害活性添加物を別に導入することによってのみ、燃料電池の白金上に形成された過酸化物を分解し、またはその形成を抑制することができる。過酸化阻害活性添加物として作用しうる元素および化合物として挙げることができる活性成分は、まず、金属のCo、Fe、Cr、Mn、Cu、V、Ru、Pd、Ni、Mo、Sn、Zn、Au、Ag、Rh、Ir、Wである。このような金属は、従って触媒成分として、好ましくは本発明の方法によって、カソード側の電子伝導体上に蓄積される。これらは、本発明の工程A)において、好ましくは $0.000005 \sim 0.05 \text{ mmol/cm}^2$ の量で高分子電解質膜中に導入される。

【0038】

燃料電池の製造における他の重要な問題として、カソード側の過電圧の減少がある。この点に関する改良は、複数の活性成分を含む触媒によって達成される。本発明の好ましい形態では、従って複数の触媒成分を燃料電池のカソード側の電子伝導体上に蓄積させる。この処理のために、一方では、複数の触媒成分を本発明の工程A)において高分子電解質膜に導入し、次いで工程C)で電子伝導体上に一緒に蓄積させることができ、他方では、触媒成分を工程B)において予めPEM上に電子伝導体とともに適用し、その上に他の触媒成分を工程C)において蓄積させることもできる。

【0039】

本発明の好ましい形態では、工程C)において、燃料電池のアノード側の電子伝導体上に、触媒成分として、Co、Fe、Cr、Mn、Cu、V、Ru、Pd、Ni、Mo、Sn、Zn、Au、Ag、Rh、Ir、Wからなる群に属する少なくとも1種の元素を蓄積させる。

【0040】

燃料電池におけるメタノールの冷間燃焼の過程で少量形成される副生成物として、一酸化炭素（CO）がある。この結果、燃料電池のアノード側のCO濃度が増加し、アノード側の反応を触媒的に促進する役割を果たす触媒成分（例えば白金）に結果的にCOが付着する。炭化水素のリフォーミングによって水素が供給されるH₂O₂燃料電池では、COも同様に燃料電池中に導入される。両方の場合に、H₂吸着および酸化のための触媒成分の清浄な表面の面積は従って減少し、燃料電池のCO被毒が発生する。COが吸着した触媒上でのH₂OによるCOの酸化を介して、CO分子の脱離を行なうことができる。塩基助触媒、例えばルテニウムはより低いアノード電圧下でH₂Oを吸着させることができ、従って燃料電池のアノード側におけるCO耐久性の向上に寄与する。本発明によると、このような触媒成分をアノード側の電子伝導体上に正確に蓄積させることができ、例えばPt-C電子伝導体上にルテニウムを蓄積させることができ、そのため燃料電池におけるCO被毒のリスクを低減することができる。燃料電池のアノード側に蓄積されるべき上述の成分Co、Fe、Cr、Mn、Cu、V、Ru、Pd、Ni、Mo、Sn、Zn、Au、Ag、Rh、Ir、Wは、本発明の工程A）において、好ましくは0.000005～0.05mmol/cm²の量で高分子電解質膜中に導入される。

【0041】

本発明の方法において、使用される電子伝導体は、不織布、ファイバーまたは粉末の形態の金属元素を少なくとも1種含むのが好ましい。電子伝導体として、電子伝導性高分子を使用することもできる。高分散カーボンブラックまたはグラファイト粉末を、電子伝導体として使用するのが好ましい。燃料電池において、カーボンブラックまたはグラファイトは、その粒子の表面積が大きいいため、少なくとも1種の触媒成分のための電気伝導性のガス透過性担体として機能する。本発明の方法によると、上述の触媒成分は予め高分子電解質膜に結合させておいた電子伝導体に適用することができる。

【0042】

本発明の好ましい形態では、本発明の方法の工程B）において適用される電子伝導体は、Pt、Co、Fe、Cr、Mn、Cu、V、Ru、Pd、Ni、Mo、Sn、Zn、Au、Ag、Rh、Ir、Wからなる群に属する少なくとも1種の触媒成分を含む。この場合に、電子伝導体は、工程B）において膜に結合すると、少なくとも1種の触媒成分（例えば白金）のための担体として機能し、少なくとも1種の他の触媒成分（例えばRuまたはCu）または既に存在する触媒成分（例えば追加的なPt）が、本発明の方法の工程C）において、上述の触媒含有電子伝導体上に蓄積する。従って、本発明の方法において、例えばCO耐性を示す触媒成分を、触媒的に燃料電池の反応を促進する触媒活性成分が既に存在しているアノード側の電子伝導体上に蓄積させることができる。例えばカソード側では、過酸化阻害活性成分を電子伝導体／触媒混合物上に堆積させることができる。

【0043】

本発明の好ましい形態では、工程B）において、電子伝導体とともに、イオン伝導体（例えばイオノマーの溶液または懸濁液）を高分子電解質膜の少なくとも片側に適用する。イオノマーと電子伝導体を共に適用すると、イオノマーを用いて高度に利用される電子伝導体を得られることになり、即ち広い3相界面面積が得られる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

H O 1 M 8/10

(72)発明者 ヘルゲ、ヴェセル

ドイツ、6 8 1 6 7、マンハイム、ウーラントシュトラッセ、9

Fターム(参考) 5H018 AA06 AS02 AS03 BB08 BB17 DD05 DD06 DD08 EE01 EE02

EE03 EE06 EE08 EE17 EE18 HH05

5H026 AA06 CX02 CX03 CX05 EE01 EE02 HH05

【外国語明細書】

1. Title of Invention

Method of fabricating a membrane-electrode assembly

2. Detailed Description of Invention

The invention relates to a method of fabricating membrane-electrode assemblies, particularly for PEM fuel cells, which comprise catalytically active electrodes.

Fuel cells are energy converters that convert chemical energy into electrical energy. In a fuel cell, the electrolytic principle is inverted. Nowadays, various types of fuel cells are known which generally differ from one another with respect to their operating temperature. The design of the cells, however, is in principle the same for all types. They generally comprise two electrodes, an anode and a cathode, at which the reactions proceed, and an electrolyte between the two electrodes. In the case of a polymer-electrolyte membrane fuel cell (PEM fuel cell) the electrolyte used is a polymer membrane which conducts ions (especially H^+ ions). The electrolyte has three functions. It establishes the ionic contact, prevents electrical contact, and additionally ensures that the gases fed to the electrodes are kept separate. As a rule, the electrodes are supplied with gases which are reacted as part of a redox reaction. The electrodes have the functions of feeding in the gases (e.g. hydrogen or methanol and oxygen), of removing reaction products such as water or CO_2 , of catalytically reacting the starting materials and of drawing off or supplying electrons. The conversion of chemical into electrical energy takes place at the three-phase boundary of catalytically active sites (e.g. platinum), ion conductors (e.g. ion exchange polymers), electron conductors (e.g. graphite) and gases (e.g. H_2 and O_2). Crucially, the catalysts should have as large an active surface area as possible.

In the prior art, the fabrication of PEM fuel cells usually involves mixing a catalyst supported on carbon black with a solution or suspension of an ion conductor (ionomer) and applying the mixture to the ion-conducting membrane. This has the drawback of not ensuring that the catalyst present on the electron conductor will

indeed have been made completely accessible by the ion conductor and thus be able to be active.

Moreover, high (cost-intensive) catalytic loading is often required, owing to non-optimal catalyst utilization. This is due to the fact that a large proportion of the catalysts applied over the entire area of the membrane remains virtually unutilized, since a proportion of the catalysts is not made accessible by the ionomer and the ion conduction in the membrane usually does not take place over its entire area, but e.g. via ion channels resulting from phase separation, or via pores of a non-conductive polymer which are filled with an ion conductor. Catalyst atoms located at the ends of such channels are able to take a particularly effective part in the electrochemical reaction. In addition, in fabricate-reinforced or heterogeneous membranes regions will be formed which take no part in ion transport and consequently shield a proportion of the catalysts present in the electrode. That fraction of the catalyst which is consequently not utilized contributes to the excessive costs of such a fuel cell.

The attempt to systematically locate the catalysts solely in the electrochemical reactive zones is disclosed by US 5 084 144. With this method of enhancing the electrocatalytic activity of a gas diffusion electrode, a catalytic metal is electrolytically deposited on the gas diffusion electrode *from an electrolytic fluid*. The catalytic metal is therefore not deposited systematically solely at the ends of the ion channels of the membrane, but over the entire area. A further drawback of this method is that expensive electrolytic fluids containing noble metals are required, which are laborious and expensive to work up. Moreover, the utilization of the noble-metal catalyst dissolved in the electrolyte is low. Furthermore, the electrolyte fluid usually contains not just the desired catalytic ions, but also other ions which are deposited on the gas diffusion electrode and which represent contaminants of the deposited catalyst layer.

A method of electrolytically depositing metals on a solid electrolyte is disclosed by DE-A 28 21 271, wherein the solid electrolyte, in the dried state, treated in a solution containing the metal as a salt, is inserted into an electrolytic cell and is subjected to an electrolytic process. In so doing, the cell is kept at a constant current density over a predetermined period. This results in a continuous surface cutting of this electrolyte, which means that catalyst atoms are present not only at those sites

which are catalytically active under fuel cell conditions, but on the entire solid electrolyte surface.

It is therefore an object of the present invention to provide a method by which optimal catalytic loading is achieved on the electrodes of a PEM fuel cell.

This object is achieved by a method of fabricating a membrane-electrode assembly (MEA), particularly for PEM fuel cells, wherein the MEA comprises a polymer-electrolyte membrane (PEM) with reaction layers applied to both sides and possibly with gas distribution layers, and at least one of the reaction layers includes at least one catalytic component and an electron conductor, the method comprising the following procedural steps:

- A) The introduction of ions of the at least one catalytic component into the polymer-electrolyte membrane and/or into an ionomer introduced into the reaction layers,
- B) the application of the electron conductor to both sides of the polymer-electrolyte membrane,
- C) the electrochemical deposition of the ions of the catalytic component from the polymer-electrolyte membrane and/or from the ionomer, introduced into the reaction layers, on the electron conductor onto at least one side of the polymer-electrolyte membrane.

The polymer-electrolyte membrane in the context of the present invention is to be understood as meaning either a polymer membrane serving as the electrolyte or a polymer membrane whose pores are filled with a substance serving as an electrolyte (e.g. with an ionomer, acid).

The at least one membrane-electrode assembly (MEA), composed of the components electrode/membrane/electrode arranged like a sandwich, represents the central element of the PEM fuel cell. A PEM fuel cell usually comprises a stack-like arrangement of a multiplicity of membrane-electrode assemblies. Each electrode usually comprises a reaction layer and, in the case of fuel cells that run on gases, a gas distribution layer.

The gas distribution layer can serve as a mechanical support for the electrode and ensures that the respective gas is properly distributed across the reaction layer and that the electrons are collected. A gas distribution layer is required, in particular, for fuel cells operating with hydrogen on the one hand and oxygen or air on the other hand.

The reaction layer is where the electrochemical reaction proper takes place during fuel cell operation. At least one of the reaction layers contains at least one catalytic component which catalytically supports e.g. the reaction of oxidation of hydrogen or of reduction of oxygen. Alternatively, however, the reaction layers may contain a plurality of catalytic substances having different functions. In addition, the reaction layer may contain a functionalized polymer (ionomer) or a nonfunctionalized polymer.

Further, an electron conductor in the reaction layers serves, inter alia, to conduct the electric current which flows during the fuel cell reaction, and as a support material for catalytic substances.

To implement the method according to the invention, ions of a catalytic component are first of all introduced into the polymer-electrolyte membrane. In the same way, the ions can additionally be introduced into the ionomer which may, if required, have been incorporated into the reaction layer.

The polymer-electrolyte membrane consists of cation-conductive polymer materials which hereinafter are referred to as ionomer. Customarily, a tetrafluorethylene-fluorovinyl ether copolymer having acid functions, especially sulfuric acid groups, is used. Such a material is commercially available, for example, under the trade name Nafion® by E.I. du Pont. Examples of ionomer materials that can be used in the present invention are the following polymer materials or mixtures thereof:

- Nafion® (Dupont; USA)
- perfluorinated and/or partially fluorinated polymers such as "Dow experimental membrane" (Dow Chemicals, USA),
- Aciplex-S® (Asahi Chemicals, Japan)
- Raipore R-1010 (Pall Rai Manufacturing Co., USA),
- Flemion (Asahi Glass, Japan)

- Raymion® (Chlorine Engineering Corp., Japan).

Alternatively, however, other, especially fluorine-free, ionomer materials can be used, e.g. sulfonated phenol formaldehyde resins (linear or crosslinked); sulfonated polystyrene (linear or crosslinked); sulfonated poly-2,6-diphenyl-1,4-phenylene oxides, sulfonated polyarylethersulfones, sulfonated polyarylethersulfones, sulfonated polyaryletherketones, phosphonated poly-2,6-dimethyl-1,4-phenyl oxides, sulfonated polyetherketones, sulfonated polyetheretherketones, arylketones or polybenzimidazoles.

In addition, those polymer materials are used which include the following components (or mixtures thereof):

Polybenzimidazol-phosphoric acid, sulfonated polyphenylenes, sulfonated polyphenylene sulfide and polymeric sulfonic acids of the type polymer-SO₃X (X = HH₄⁺, NH₃R⁺, NH₂R₂⁺, NHR₃⁺, NR₄⁺).

In addition to the above-listed polymer materials, the ion exchange materials used may include further inorganic and/or organic components (e.g. silicates, minerals, clays, silicones) which have a positive effect on the properties of the ionic exchange material (e.g. conductivity).

Also possible is the use of porous non-conductive polymers which require their conductivity by the pores being filled with e.g. an ionomer (for example Goreselect, Gore, USA) or an acid (for example H₃PO₄, H₂SO₄, methanesulfonic acid, ...).

The introduction of the ions of a catalytic substance into the polymer-electrolyte membrane is effected by a technique known in the prior art. Preferably, the catalytic substance is present ionically in a solution with which the polymer-electrolyte membrane is impregnated. In the process, ion exchange causes the ions of the catalytic substance to bind to the membrane, e.g. in Nafion® to bind to ionic SO₃H groups.

In the case of acid-filled membranes, it is possible to mix the acid with the catalytic substance for the purpose of introducing the ions of the catalytic substance into the membrane.

In one embodiment of the present invention, the diffusion of the ions of the catalytic substance into the polymer-electrolyte membrane is promoted by an external electric field being applied.

The next step B) in the method according to the invention is the application of the electron conductor to both sides of the polymer-electrolyte membrane. This purpose can be served by a technique known in the prior art, for example a dry or wet spray technique with the aid of which the electron conductor present as a powder or possibly dissolved in an ionomer solution is sprayed directly onto the membrane or onto a support, followed by optional hot compression bonding to the membrane. Further options of applying include e.g. screen printing or sintering followed by optional hot compression-bonding to the membrane. Also conceivable is the introduction of ions of the catalytic component into an ionomer incorporated into the electron conductor layer.

Prior to the next step C) of the method according to the invention, the at least one membrane-electrode assembly is largely finished and installed in an apparatus which allows an electric current to be impressed or reactants (e.g. H_2/O_2) to be fed in while at the same time an electric current is tapped off. Also conceivable would be a continuous procedure, in which step C) of the method according to the invention is carried out, and the at least one membrane-electrode unit as processed is then installed in a PEM fuel cell.

In the membrane-electrode assembly installed, prior to step C), in a PEM fuel cell or in another apparatus suitable for performing the electrochemical deposition, the catalytic substance introduced into the membrane in step A) is present in the form of ions bound within the membrane (for example to its negatively charged sulfone groups). These are deposited electrochemically, in step C) of the method according to the invention, from the polymer-electrolyte membrane onto the electron conductor on at least one side of the polymer-electrolyte membrane. The electrochemical deposition is to be understood, in this context, as the deposition of the catalytic components while chemical energy is converted into electrical energy or vice versa, the mechanism being ion migration within the membrane and an electrode reaction taking place.

An advantage of the method according to the invention is that as a result of the electrochemical deposition of the catalytic component from the membrane, said

catalytic component can be deposited only where the electrochemically active three-phase boundary is also present. The catalytic component is therefore deposited specifically onto the electron conductor in those locations where the ion channels of the membrane terminate. As a result, a continuous layer of the catalytic component is not formed, the catalyst instead being deposited only at those plates where it is optimally utilized. The result is an effective reduction in catalytic loading without a decrease in the fuel cell performance. For example it is possible to operate fuel cells having a Pt loading of the electron conductor of less than 1 mg/cm^2 . The reduction in the catalytic loading advantageously means a cost reduction for MEA fabrication, since the catalytic components used are often metals. Since the catalytic component in the present invention is present in finely dispersed form as ions in the interior of the polymer-electrolyte membrane, another point is that, in contrast to the deposition of catalyst ions from a solution, with the method according to the invention no impurities in the form of other undesirable ions are deposited on the electron conductor, but only the catalyst ions present in the membrane. A further advantage of the method according to the invention is the small number of procedural steps for fabricating a polymer-electrolyte membrane fuel cell. This too has a positive effect on costs. These possible cost reductions make the use of PEM fuel cells more attractive for wired commercial use, for example in fuel cell vehicles or in stationary fuel cell systems for domestic power supplies.

In a preferred embodiment of the present invention, the electrochemical deposition of the ions of the catalytic component in step C) of the method according to the invention is effected by operating an apparatus which allows an electrical current to be tapped off and fuel cell reactants to be fed in under fuel cell conditions, e.g. by operating a PEM fuel cell on the fuel conditions. By varying the operating conditions during the deposition (load cycle, current, voltage, gas composition, temperature, pressure etc.) it is possible for the result of the deposition (dispersity, particle size) to be systematically controlled.

If the electrochemical deposition is carried out e.g. under H_2/O_2 , air fuel cell conditions, gas distribution layers are required which must be applied to the reaction layers or to the respective electron conductor before step C) of the method according to the invention is carried out. The gas distribution layers (for example bonded carbon fiber web (E-Tek carbon cloth) or carbon paper (e.g. Toray carbon paper (Electrochem. Inc.), Spectracorp carbon paper (Spectracorp), Sigracet Gas Diffusion Media (SGL Carbon))) are applied, prior to the electrochemical deposition

(step C)) by laying on, rolling, hot pressing or other techniques known to those skilled in the art. Then the anode of the apparatus is fed with e.g. hydrogen and the cathode is fed with e.g. oxygen. At the anode, which preferably already includes a catalyst which lowers the activation energy for this reaction, H^+ ions and electrons are produced by oxidation of the hydrogen. The H^+ ions, together with the ions of the catalytic component introduced into the membrane in step A) migrate through the membrane to the cathode which preferably already includes a small amount of the catalytic component and at which the reduction of oxygen to water and the deposition of the catalyst cations takes place. The electrons required for the reduction flow through an external electric circuit from the anode to the cathode. Thus the catalyst cations are advantageously, without an additional procedural step, deposited at precisely those locations on the electron conductor so as to be firmly attached thereto, where they are optimally utilized for the fuel cell.

Alternatively, electrochemical deposition of the at least one catalytic component onto the electron conductor in a liquid milieu is possible, for example in a direct-oxidation fuel cell such as a direct-methanol fuel cell.

In a further preferred embodiment of the present invention, the electrochemical deposition of the ions of the catalytic component in step C) of the method according to the invention is effected by operating an apparatus which allows an electric current to be impressed for the electrolytic deposition of the catalytic component. This is done, for example, by operating the apparatus (e.g. a PEM fuel cell) under electrolytic conditions. Once the membrane-electrode assembly prior to step C) of the method according to the invention has been largely finished and been installed in the apparatus (e.g. a PEM fuel cell), the ions present in the membrane are deposited electrolytically on the electron conductor. The catalyst ions thus deposited are located precisely as targeted at the end of ion-conducting regions of the membrane and are thus wholly active. The electrolysis can be fed out by a DC voltage being applied to the electrodes of the apparatus (e.g. fuel cell). As a result, the metal ions which are present in uniform dispersion in the polymer-electrolyte membrane, are deposited cathodically on the electron conductor. Depending on which electron conductor (on the anode or cathode side of the fuel cell) the catalytic component is to be deposited on, the polarity of the electrodes during the electrolysis is chosen accordingly.

In a preferred embodiment of the present invention, the electrolysis for depositing the catalytic component is carried out by applying a time-variant, e.g. pulsed DC voltage or a time-variant DC current to the electrodes of the fuel cell, with the resultant advantage that control of the particle size of the deposited particles and of the surface morphology of the catalyst (e.g. the noble metal) becomes possible.

In a further preferred embodiment of the present invention, the electrolysis for depositing the catalytic component from the membrane onto the respective electron conductor is carried out by applying an AC voltage (alternatively a DC voltage whose polarity is periodically reversed) or a DC voltage with an AC voltage superimposed thereon to the electrode in the fuel cell. With this procedure, the catalytic component can continue to be deposited alternately on the two electrodes. This has the advantage that the catalyst ions are deposited uniformly and in very finely dispersed form on both electrodes.

In a preferred embodiment of the present invention, in step C) at least one element from the 3rd to 14th group of the periodic table of the elements (PTE), equally preferably from the 8th to 14th group of the PTE is deposited as the catalytic component onto the electron conductor on at least one side of the polymer-electrolyte membrane. These electrocatalysts promote the fuel cell reaction (oxidation of hydrogen or reduction of oxygen) catalytically. As a result of the method according to the invention, these catalytically active components are applied in highly dispersed form to the surface of the electron conductor serving as a support. The abovementioned catalytically active components are introduced into the polymer-electrolyte membrane, in step A) of the method according to the invention, in a concentration of preferably 0.000005 to 0.05 mmol/cm².

In a preferred embodiment of the present invention, in step C) at least one of the elements Pt, Co, Fe, Cr, Mn, Cu, V, Ru, Pd, Ni, Mo, Sn, Zn, Au, Ag, Rh, Ir or W is deposited as the catalytic component on the cathode-side electron conductor in the fuel cell. While this is done, a further catalytic substance required for lowering the activation energy for the fuel cell reaction may already be present on the electron conductor. For example, in step C) of the method according to the invention, copper can be deposited as a second catalytically active substance on an electron conductor which already supports platinum as the first catalytically active substance. The abovementioned catalytically active components Pt, Co, Fe, Cr, Mn, Cu, V, Ru, Pd, Ni, Mo, Sn, Zn, Au, Ag, Rh, Ir or W to be deposited on the cathode side of

the fuel cell are introduced, in step A) of the method according to the invention, into the polymer-electrolyte membrane in an amount/concentration of preferably 0.000005 to 0.05 mmol/cm².

It has been found that there are problems, under fuel cell operating conditions, with the cathodic reduction of oxygen:

At cathodic electrode material of the fuel cell as described in the prior art, highly reactive peroxidic oxygen species (e.g. HO•, HOO•) are formed which cause irreversible damage to the proton-permeable membrane and the ionomer of the electrode. It was found that additives which have deperoxidation-active properties and are specifically introduced into or at the electrode material produce a sustainable increase in the lifetime or service life and economic efficiency of fuel cells. Here, the term deperoxidation-active is to be understood as the property of preventing the formation of peroxides and the retrospective decomposition of peroxides as already formed. Peroxides in this context are all compounds of type R-O-O-R and the corresponding free radicals (RO• or ROO•), where R is preferably H. For example, HOO• is a peroxidic radical corresponding to H₂O₂ (hydrogen peroxide). As a result of disposing suitable deperoxidation-active compounds and/or elements in or on the fuel cell electrodes, rapid breakdown of the peroxides or suppression of formation of peroxides is achieved under fuel cell conditions. Irreversible damage to the ionic exchange membranes by reactive peroxides is no longer observed. This is surprising, since according to the principle of microreversibility those substances which decompose peroxides are also able to form peroxides. For example, platinum under fuel cell conditions acts as peroxide former owing to the permanent O₂ supply. Under different conditions it is used for the decomposition of peroxide. Only by introducing further deperoxidation-active additives is it possible to decompose the peroxides formed on the platinum in the fuel cell or to inhibit their formation. The active components to be mentioned for such elements or compounds acting as deperoxidation-active additives are primarily the metals Co, Fe, Cr, Mn, Cu, V, Ru, Pd, Ni, Mo, Sn, Zn, Au, Ag, Rh, Ir or W. The said metals are therefore deposited as catalytic components, preferably by means of the method according to the invention, on the cathode-side electron conductor. They are introduced, in step A) of the method according to the invention, into the polymer-electrolyte membrane in an amount/concentration of preferably 0.000005 to 0.05 mmol/cm².

Another important object of fuel cell fabrication is the reduction of cathode-side overpotentials. Progress in this respect is achieved by catalysts comprising a plurality of active components. In a preferred embodiment of the present invention, a plurality of catalytic components are therefore deposited on the electron conductor on the cathode side in the fuel cell. In so doing it is possible, on the one hand for a plurality of catalytic components, in step A) of the method according to the invention, to be introduced into the polymer-electrolyte membrane (PEM), which are then, in step C), jointly deposited on the electron conductor, and/or, on the other hand, where components that are already catalytic to be applied together with the electron conductor onto the PEM in step B), followed by the deposition thereonto, in step C) of additional catalytic components.

In a preferred embodiment of the present invention, in step C) at least one of the elements Co, Fe, Cr, Mn, Cu, V, Ru, Pd, Ni, Mo, Sn, Zn, Au, Ag, Rh, Ir or W is deposited as the catalytic component on the anode-side electron conductor in the fuel cell.

In the course of "cold combustion" of methanol in the fuel cell, a byproduct formed in small amounts is carbon monoxide (CO). This results in an increase in the CO concentration on the anode side of the fuel cell, and a catalytic component (e.g. platinum) which serves to promote the anode reaction catalytically, is consequently loaded with CO. In H_2O_2 fuel cells, for which the hydrogen is supplied by hydrocarbon reformation, CO is likewise introduced into the fuel cell. In both cases, the free surface area of the catalytic component for H_2 adsorption and oxidation is therefore reduced, resulting in "CO poisoning" of the fuel cell. Via oxidation of the CO on the CO-loaded catalyst by H_2O it is possible to effect a "desorption" of the CO molecules. Base cocatalysts, e.g. ruthenium, allow H_2O to be absorbed at lower anode potentials, thus contributing to an increase in the CO tolerance on the anode side of the fuel cell. According to the invention, such catalytic components can be deposited precisely on target on the electron conductor on the anode side, for example ruthenium on a Pt-C electron conductor, thereby reducing the risk of CO poisoning of the fuel cell. The abovementioned components Co, Fe, Cr, Mn, Cu, V, Ru, Pd, Ni, Mo, Sn, Zn, Au, Ag, Rh, Pt, Ir or W to be deposited on the anode side of the fuel cell are introduced, in step A) of the method according to the invention, into the polymer-electrolyte membrane in an amount/concentration of preferably 0.000005 to 0.5 mmol/cm².

In the method according to the invention, the electron conductor used preferably contains at least one metallic element in the form of bonded fiber web, fibers or powder. Also conceivable is the use of electron-conducting polymers as electron conductors. Particular preference is given to the use of finely dispersed C blacks or graphite powders as electron conductors. In the fuel cell, the carbon black or the graphite, by means of the large surface area of their particles, serve as electrically conductive gas-porous supports for at least one catalytic component. By means of the method according to the invention, said catalytic component can be applied to the electron conductor which has previously been bonded to a polymer-electrolyte membrane.

In a preferred embodiment of the present invention, the electron conductor applied in step B) of the method according to the invention comprises at least one catalytic component from the group consisting of Pt, Co, Fe, Cr, Mn, Cu, V, Ru, Pd, Ni, Mo, Sn, Zn, Au, Ag, Rh, Ir or W. Here, the electron conductor, when it is bonded in step B) to the membrane, already serves as a support for at least one catalytic component (e.g. platinum), and at least one further catalytic component (e.g. Ru or Cu) or the catalytic component already present (e.g. additional Pt) is deposited, in step C) of the method according to the invention, on said catalyst-containing electron conductor. Thus it is possible, in the method according to the invention, for e.g. a catalytic component which enhances CO tolerance to be deposited on the anode side onto an electron conductor on which a catalytically active component which catalytically promotes the fuel cell reaction is already present. On the cathode side, for example, a deperoxidation-active component can be deposited on an electron conductor/catalyst combination.

In a preferred embodiment of the present invention, in step B), together with the electron conductor, an ion conductor (e.g. an ionomer solution or suspension) is applied to at least one side of the polymer-electrolyte membrane. The joint application of ionomer and electron conductor advantageously results in the electron conductor being made accessible to a high degree by means of ionomer, which means a large 3-phase interface area.

1. Claims

1. A method of fabricating a membrane-electrode assembly (MEA), particularly for PEM fuel cells, wherein the MEA comprises a polymer-electrolyte membrane (PEM) with reaction layers applied to both sides and possibly with gas distribution layers, and at least one of the reaction layers includes at least one catalytic component and an electron conductor, the method comprising the following procedural steps:
 - A) The introduction of ions of the at least one catalytic component into the polymer-electrolyte membrane and/or into an ionomer introduced into the reaction layers,
 - B) the application of the electron conductor to both sides of the polymer-electrolyte membrane,
 - C) the electrochemical deposition of the ions of the catalytic component from the polymer-electrolyte membrane and/or from the ionomer, introduced into the reaction layers, on the electron conductor onto at least one side of the polymer-electrolyte membrane.
2. The method as claimed in claim 1, wherein the electrochemical deposition of the ions of the catalytic component in step C) is carried out under fuel cell conditions.
3. The method as claimed in claim 2, wherein a variation of operating conditions is effected during the deposition under fuel cell conditions.
4. The method as claimed in claim 1, wherein the electrochemical deposition of the ions of the catalytic component in step C) is carried out under electrolytic conditions.

5. The method as claimed in claim 4, wherein the electrolytic conditions comprise the application of a constant or time-variant DC voltage or an AC voltage.
6. The method as claimed in any one of claims 1 to 5, wherein in step C) at least one element from the 3rd to 14th group of the periodic table of the elements is deposited as the catalytic component onto the electron conductor on at least one side of the polymer-electrolyte membrane.
7. The method as claimed in any one of claims 1 to 6, wherein in step C) at least one of the elements Pt, Co, Fe, Cr, Mn, Cu, V, Ru, Pd, Ni, Mo, Sn, Zn, Au, Ag, Rh, Ir or W is deposited as the catalytic component on the cathode-side electron conductor.
8. The method as claimed in any one of claims 1 to 7, wherein in step C) at least one of the elements Pt, Co, Fe, Cr, Mn, Cu, V, Ru, Pd, Ni, Mo, Sn, Zn, Au, Ag, Rh, Ir or W is deposited as the catalytic component on the anode-side electron conductor.
9. The method as claimed in any one of claims 1 to 8, wherein the electron conductor comprises carbon in the form of a bonded fiber web, fibers or powder.
10. The method as claimed in any one of claims 1 to 9, wherein the electron conductor applied in step B) comprises at least one catalytic component from the group consisting of Pt, Co, Fe, Cr, Mn, Cu, V, Ru, Pd, Ni, Mo, Sn, Zn, Au, Ag, Rh, Ir or W.
11. The method as claimed in any one of claims 1 to 10, wherein in step B), together with the electron conductor, an ion conductor is applied to at least one side of the polymer-electrolyte membrane.
12. The method as claimed in any one of claims 1 to 11, wherein the catalytic component in step A) is introduced into the polymer-electrolyte membrane in an amount of from 0.000005 to 0.05 mmol/cm².

The invention relates to a method of fabricating a membrane-electrode assembly (MEA), particularly for PEM fuel cells, wherein the MEA comprises a polymer-electrolyte membrane (PEM) with reaction layers applied to both sides and possibly with gas distribution layers, and at least one of the reaction layers includes at least one catalytic component and an electron conductor, the method comprising the following procedural steps:

- A) The introduction of ions of the at least one catalytic component into the polymer-electrolyte membrane and/or into an ionomer introduced into the reaction layers,
- B) the application of the electron conductor to both sides of the polymer-electrolyte membrane,
- C) the electrochemical deposition of the ions of the catalytic component from the polymer-electrolyte membrane and/or from the ionomer, introduced into the reaction layers, on the electron conductor onto at least one side of the polymer-electrolyte membrane.