



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2009115793/07, 25.09.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
25.09.2007

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
28.09.2006 EP 06020369.2
28.09.2006 US 60/827,315

(43) Дата публикации заявки: 10.11.2010 Бюл. № 31

(45) Опубликовано: 20.03.2011 Бюл. № 8

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: EP 0736921 A1, 09.10.1996. US 2002/037449
A1, 28.03.2002. WO 9202965 A1, 20.02.1992. RU
2074459 C1, 27.02.1997. SU 484589, 09.03.1976.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 28.04.2009

(86) Заявка РСТ:
EP 2007/008298 (25.09.2007)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2008/037411 (03.04.2008)

Адрес для переписки:
105064, Москва, а/я 88, "Патентные
поверенные Квашнин, Сапельников и
партнеры", пат.пов. В.П.Квашнину, рег.№ 4

(72) Автор(ы):

ТСУ Ю-Мин (US),
ЖУ Жийонг (US),
РОСА Дэниел (US),
ДЕ КАСТРО Эмори (US)

(73) Патентообладатель(и):

БАСФ ФЮЛЬ ЦЕЛЛЬ ГМБХ (DE)

(54) СТРУКТУРЫ ДЛЯ ГАЗОДИФФУЗИОННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к газодиффузионным электродам для электрохимических устройств. Техническим результатом изобретения является улучшение структуры газодиффузионных электродов. Согласно изобретению газодиффузионный электрод содержит: а) по меньшей мере, одну газодиффузионную среду, б) по меньшей мере,

один слой катализатора сверху указанной газодиффузионной среды, содержащий, по меньшей мере, один катализатор на носителе и в) по меньшей мере, один слой катализатора без носителя сверху слоя катализатора на носителе, указанного выше в б), причем указанный слой катализатора без носителя имеет более высокую общую загрузку катализатора, чем в б). 3 н. и 18 з.п. ф-лы, 5 ил.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
H01M 4/86 (2006.01)
H01M 8/10 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2009115793/07, 25.09.2007**

(24) Effective date for property rights:
25.09.2007

Priority:

(30) Priority:
28.09.2006 EP 06020369.2
28.09.2006 US 60/827,315

(43) Application published: **10.11.2010 Bull. 31**

(45) Date of publication: **20.03.2011 Bull. 8**

(85) Commencement of national phase: **28.04.2009**

(86) PCT application:
EP 2007/008298 (25.09.2007)

(87) PCT publication:
WO 2008/037411 (03.04.2008)

Mail address:

**105064, Moskva, a/ja 88, "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapel'nikov i partnery", pat.pov.
V.P.Kvashninu, reg.№ 4**

(72) Inventor(s):

**TSU Ju-Min (US),
ZhU Zhijong (US),
ROSA Dehniel (US),
DE KASTRO Ehmori (US)**

(73) Proprietor(s):

BASF FJuL' TsELL' GMBKh (DE)

(54) STRUCTURES FOR GAS DIFFUSION ELECTRODES

(57) Abstract:

FIELD: electricity.

SUBSTANCE: gas diffusion electrode includes the following: a) at least one gas diffusion medium, b) at least one layer of catalyst above the said gas diffusion medium, which contains at least one catalyst on carrier, and c) at least one catalyst

layer without carrier above catalyst layer on the carrier specified in b); at that, the above catalyst layer without carrier has common loading of catalyst, which is higher than that specified in b).

EFFECT: improving the structure of gas diffusion electrodes.

21 cl, 5 dwg, 25 ex

Изобретение относится к архитектуре газодиффузионных электродов и подложек газодиффузионных электродов для электрохимических применений и к способам их производства.

5 Газодиффузионные электроды все чаще используют в электрохимических применениях, таких как топливные элементы и электролизеры, особенно в тех применениях, где используют ионообменные мембраны в качестве сепараторов и/или в качестве электролитов. Газодиффузионные электроды (также называемые "ГДЭ")
10 обычно содержат сетку, действующую как основание, покрывающие слои, нанесенные на одну или обе ее стороны, которую также называют газовой диффузионной средой (также называемую "ГДС") и катализатор сверху ГДС. Покрывающие слои имеют несколько функций, наиболее важными из которых являются обеспечение каналов для воды, перенос газа и проведения электрического тока. Покрывающие слои, особенно наиболее удаленные, также могут иметь дополнительные функции, такие как катализ
15 электрохимической реакции и/или обеспечение ионной электропроводности, особенно когда их используют в прямом контакте с ионообменной мембраной. Для большинства применений желательно иметь пористую проводящую ток сетку (такую как углеродная ткань, копировальная бумага или металлическая сетка), покрытую проводящими ток слоями. Также желательно, чтобы каналы для воды и для переноса
20 газа были отдельными каналами, характеризующимися различной гидрофобностью и пористостью.

Из уровня техники известно, что ГДС может, предпочтительно, быть обеспечена двумя различными слоями, внутренним и внешним покрывающими слоями,
25 имеющими различные характеристики: например, патент США 6017650 раскрывает использование высокогидрофобной ГДС, покрытой более гидрофильными каталитическими слоями для использования в мембранных топливных элементах.

Патент США 6103077 раскрывает способы автоматического производства такого
30 типа газодиффузионных электродов (ГДЭ) и подложек электродов с помощью промышленных покрывающих устройств. В цитируемых документах покрывающие слои составлены из смесей углеродных частиц и гидрофобного связующего, такого как ПТФЭ, и способы получения диффузионного и каталитического слоя с отчетливыми характеристиками содержат применение различных относительных количеств
35 углерода и связующих материалов и/или применение двух различных типов углерода в этих двух слоях.

Более того, из уровня техники известны ГДС, имеющие два слоя с различной пористостью: DE 19840517, например, раскрывает двухслойную структуру, состоящую
40 из двух подструктур с различной пористостью. Неожиданно, слой с более высокой пористостью и газопроницаемостью представляет собой слой, который находится в контакте с мембраной, в то время как менее пористый и проницаемый слой представляет собой слой, который контактирует с сеткой. Имеется фактически общее понимание, что желательный градиент пористости должен обеспечивать менее
45 проницаемую структуру для слоя в контакте с мембраной, например, как раскрыто для каталитического слоя в международной заявке WO 00/38261. Хотя в таком случае градиент пористости получают не в ГДС, а только в очень тонком каталитическом гидрофильном слое в прямом контакте с ионообменной мембраной, причем общее
50 указание, что свойство меньшей пористости желательно для стороны питаемой газом электродной структуры, которая должна быть соединена с мембранным электролитом, может быть расценено как обычное знание в данной области техники.

Такой тип двухслойных газодиффузионных структур имеет адекватные

характеристики в большинстве применений; однако существует несколько критических применений, в которых газодиффузионная архитектура предшествующего уровня техники не отвечает требованиям переноса газа и воды в достаточной степени.

5 Особенно критичные применения включают, например, мембранные топливные элементы, работающие при относительно высокой температуре (близкой к или выше 100°C), и электролизеры деполяризованной кислородом водной соляной кислоты, особенно если они работают при высокой плотности тока или если
10 деполяризованы воздухом или другими обедненными кислородосодержащими смесями вместо чистого кислорода. В этих случаях оптимального переноса газ/жидкость и управления водой не достигают посредством простой двухслойной газодиффузионной структуры.

15 Указанные выше и другие проблемы архитектур газодиффузионных электродов предшествующего уровня техники становятся еще более серьезными, когда такие ГДЭ используют в прямых метанольных топливных элементах (также называемых "ПМТЭ").

В ПМТЭ функция ГДЭ, например, в качестве анода должна позволять метанолу
20 электрохимически окисляться с высокой скоростью и тем временем минимизировать переход метанола на катодную сторону. Переход метанола на катодную сторону ведет к появлению как окисления метанола, так и восстановления кислорода на поверхности катода. Это приводит к "короткому циклу" нужной электрохимической реакции и ведет к превращению полезной электрической энергии в расточительную
25 тепловую. Другая проблема в ПМТЭ состоит в том, что ГДЭ, например, в качестве катода переполняется вследствие переноса метанола. Это захлебывание также может становиться более серьезным при накоплении воды в катоде. Такое захлебывание водой и/или метанолом препятствует диффузии кислорода через ГДЭ и приводит к
30 потере характеристик ГДЭ.

ГДЭ для ПМТЭ известны и могут быть разделены на две категории:

- 35 (1) покрытый катализатором тип мембраны (ПКМ), в котором оттиск анодного катализатора формируют на листе ПТФЭ, этот оттиск переносят методом горячего прессования на мембрану (см. S.C.Thomas, X.Ren, S.Gottesfeld, J. Electrochem. Soc., 146, 4354 (1999) и M.S.Wilson и S.Gottfeld, J. Electrochem. Soc., 139, 28 (1992) и
- (2) катализируемые ГД слои, в которых слой катализатора нанесен на
предварительно произведенный газодиффузионный слой или среду (см. B.Gurau, E.S.Smotkin. J. Power Sources, 112, 339 (2002)).

40 Задачей настоящего изобретения является обеспечение улучшенной архитектуры газодиффузионных электродов, в особенности для ПМТЭ, которая позволяет преодолеть ограничения и недостатки предшествующего уровня техники и использовать их в изготовлении электрохимической ячейки.

45 Указанные выше и другие задачи, которые не были явно указаны, но могут быть легко выведены и заключены из предшествующего уровня техники, обсуждаемого выше, могут быть достигнуты с помощью газодиффузионного электрода (ГДЭ), содержащего:

- а) по меньшей мере, одну газодиффузионную среду (ГДС),
- 50 б) по меньшей мере, один слой катализатора поверх указанной газодиффузионной среды, содержащий, по меньшей мере, один катализатор на носителе и
- в) по меньшей мере, один слой катализатора без носителя поверх слоя катализатора на носителе, указанного выше как б), причем указанный слой катализатора без

носителя имеет более высокую загрузку катализатора, чем в б).

ГДЭ по изобретению может быть использован в топливных элементах, в особенности в топливных элементах с ионообменными мембранами, как в электролизерах деполяризованной кислородом водной соляной кислоты, особенно при работе с высокой плотностью тока или с деполяризованным воздухом или другими обедненными кислородосодержащими смесями вместо чистого кислорода, и в батарейных установках или сенсорных установках.

Газодиффузионные среды (ГДС) известны, по существу, например, из патента США 6017650, патента США 6379634 и патента США 6165636. Эти и другие аспекты будут очевидны специалистам в данной области техники ввиду последующего описания, единственная цель которого состоит в том, чтобы иллюстрировать репрезентативные варианты выполнения изобретения без составления его ограничений.

Как указано выше, газодиффузионная среда предшествующего уровня техники всегда изображалась как двойная структура, исполняющая две отдельные функции в двух отдельных областях: активная область по направлению к катализатору, который находится в контакте с ионообменной мембраной, в особенности проводящими протонами мембранами, направленная, главным образом, на облегчение трехфазной реакции на частицах катализатора, требующей расширенной межфазной поверхности, обеспечиваемой ионной и электронной проводимостью и, следовательно, замечательным гидрофильным характером, и область, направленная, главным образом, на диффузию газов и обеспечиваемая сильно гидрофобным характером, чтобы облегчать перенос газа через его поры.

Кроме того, чтобы использовать полностью свойства настоящего изобретения, тонкий градиент пористости также должен быть установлен через всю газодиффузионную структуру, с более крупными порами на покрывающих слоях в прямом контакте с опорной сеткой и более мелкими порами на противоположной по отношению к катализатору поверхности.

В альтернативном варианте выполнения изобретения, газодиффузионная среда составлена из некатализируемой части, имеющей тонкие градиенты пористости и гидрофобности в направлении ее толщины, и расположенной выше катализируемой части, предпочтительно, имеющей отдельные тонкие градиенты пористости и гидрофобности в направлении ее толщины.

Наиболее предпочтительная ГДС содержит многослойное покрытие на сетке, причем это покрытие обеспечено с тонкими градиентами пористости и гидрофобности по всей толщине. Под тонким градиентом понимают монотонное и, по существу, регулярное изменение соответствующего параметра. Такие ГДС раскрыты в заявке на патент США 2005/0106451, которая включена в качестве ссылки.

Как правило, в предпочтительном варианте выполнения изобретения, ГДС снабжена покрытием, содержащим частицы углерода и связующего. Частицы углерода, в основном, используют, чтобы обеспечивать электропроводность; понимают, что могут быть использованы другие типы электропроводных частиц, например металлические частицы вместо углеродных частиц или в дополнение к ним.

Связующие используют, чтобы придать структурные свойства покрытию, и они также могут быть, предпочтительно, использованы, чтобы варьировать гидрофобные/гидрофильные свойства покрытия. Полимерные связующие предпочтительны для этого применения, в особенности частично фторированные или перфторированные связующие, такие как ПТФЭ (способный придать гидрофобный

характер) или сульфированные перфторкарбоновые кислоты, такие как Nafion[®] (способный придать гидрофильный характер). В одном предпочтительном варианте выполнения изобретения тонкие градиенты гидрофобности и пористости одновременно достигают, обеспечивая многослойное покрытие, в котором массовое отношение частиц углерода к частицам связующего систематически варьируют; ГДС может, таким образом, состоять из переменного числа индивидуальных покрытий, обычно от 3 до 8. Чем выше число покрытий, тем лучше становится получаемая ГДС в отношении структуры тонкого градиента. Однако число покрытий должно быть ограничено по практическим причинам, и более важным является поддержание требуемых характеристик газопроницаемости.

В другом предпочтительном варианте выполнения изобретения тонкие градиенты гидрофобности и пористости достигают одновременно, обеспечивая многослойное покрытие, в котором систематически варьируют массовое отношение между двумя различными типами углерода, более гидрофобным углеродом, таким как графит или ацетиленовая сажа, и более гидрофильным углеродом, таким как сажа. В следующем предпочтительном варианте выполнения изобретения систематически варьируют как массовое отношение между двумя различными типами углерода, так и массовое отношение углерода к частицам связующего. В еще одном предпочтительном варианте выполнения изобретения тонкие градиенты гидрофобности и пористости достигают одновременно, обеспечивая многослойное покрытие, в котором систематически варьируют массовое отношение между двумя различными типами связующего, гидрофобным углеродом, таким как ПТФЭ, и гидрофильным связующим, таким как Nafion[®]. Все эти различные методики для достижения одновременно тонких градиентов гидрофобности и пористости могут быть скомбинированы несколькими способами.

В предпочтительном варианте выполнения ГДС массовое отношение гидрофобного связующего к углероду в каждом слое лежит между 0,1 и 2,3; когда используют два различных типа углерода, массовое отношение между указанными двумя типами углерода лежит обычно в интервале между 1:9 и 9:1. Однако может быть использовано более двух типов углерода в конструкции ГДС, чтобы достичь требуемых тонких градиентов гидрофобности и пористости.

Несущие субстраты, используемые для ГДС, являются обычно проводящими электроны. Обычно для этой цели используют плоские электропроводные устойчивые к действию кислот конфигурации. Они включают, например, углеродные волокнистые бумаги, графитизированные углеродные волокнистые бумаги, углеродную волокнистую ткань, графитизированную углеродную волокнистую ткань и/или листы, которым была придана проводимость путем добавления сажи.

В предпочтительном варианте выполнения изобретения более одной, в особенности от двух до пяти, более предпочтительно две или три ГДС присутствуют в ГДЭ по настоящему изобретению.

В ГДС отношение массы покрытия к несущему субстрату обычно лежит в интервале от около 0,1 до 0,8 и, предпочтительно, в интервале от около 0,2 до 0,6. Используемый углерод обычно представляет собой сажу, такую как SAB или Vulcan[®].

ГДЭ по настоящему изобретению содержит катализаторы. Они включают, среди прочего, благородные металлы, в частности платину, палладий, родий, иридий, осмий и/или рутений. Эти вещества также могут быть использованы в виде сплавов друг с другом. Кроме того, эти вещества также могут быть использованы в сплавах с неблагородными металлами, такими как, например, Fe, Cr, Zr, Ni, Co, Mn, V и/или Ti.

Кроме того, могут быть использованы окислы указанных выше благородных металлов и/или неблагородных металлов.

В случае если ГДЭ по изобретению будет использован в качестве анода в мембранной электродной конструкции для изготовления прямых метанольных топливных элементов, водород/воздух или продукт реформинга/воздух, предпочтительно, чтобы катализаторы обычно содержали, по меньшей мере, платину и рутений.

В случае если ГДЭ по изобретению будет использован в качестве катода в мембранной электродной конструкции для изготовления прямых метанольных топливных элементов, водород/воздух или продукт реформинга/воздух, предпочтительно, чтобы катализаторы обычно содержали платину, сплав платина-иридий или платина-родий.

Кроме того, каталитически активный слой может содержать обычные добавки. Они включают, среди прочего, фтористые полимеры, такие как политетрафторэтилен (ПТФЭ), и поверхностно-активные вещества.

Поверхностно-активные вещества включают, в частности, ионные поверхностно-активные вещества, например соли жирных кислот, в частности лаурат натрия, олеат калия; и алкилсульфоновые кислоты, соли алкилсульфоновых кислот, в частности перфторгексансульфонат натрия, перфторгексансульфонат лития, перфторгексансульфонат аммония, перфторгексансульфоновую кислоту, нонафторбутансульфонат калия, и неионные поверхностно-активные вещества, в частности этоксилированные жирные спирты и полиэтиленгликоли.

Особенно предпочтительные добавки включают фтористые полимеры, в частности полимеры тетрафторэтилена. Согласно конкретному варианту выполнения настоящего изобретения массовое отношение фтористого полимера к материалу катализатора, содержащего, по меньшей мере, один благородный металл и, возможно, один или несколько несущих материалов, составляет более чем около 0,05, это отношение, предпочтительно, находится в интервале от около 0,15 до 0,7.

Согласно конкретному варианту выполнения настоящего изобретения слой катализатора имеет полную толщину в интервале от около 1 до 1000 мкм, в особенности от 5 до 200, предпочтительно от 10 до 100 мкм. Эта величина представляет среднюю величину, которая может быть определена путем измерения толщины слоя в поперечном сечении на фотографиях, полученных с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ).

Согласно конкретному варианту выполнения настоящего изобретения общее содержание благородного металла в слое катализатора составляет от около 0,1 до 10,0 мг/см², предпочтительно от около 1 до 8,0 мг/см², и особенно предпочтительно от около 2 до 6 мг/см². Эти величины могут быть определены элементным анализом плоского образца.

Согласно изобретению слой катализатора может быть нанесен с помощью процесса, в котором используют суспензию катализатора. Кроме того, также могут быть использованы содержащие катализатор порошки. Суспензия катализатора содержит каталитически активное вещество. Эти вещества ранее были описаны более подробно в связи с каталитически активным слоем. Кроме того, суспензия катализатора может содержать обычные добавки. Они включают, среди прочего, фтористые полимеры, такие как политетрафторэтилен (ПТФЭ), загущающие агенты, в частности, растворимые в воде полимеры, такие как производные целлюлозы, поливиниловый спирт, полиэтиленгликоль, полиэтилен, полиэтиленоксид, и

поверхностно-активные вещества, которые ранее были описаны более подробно в связи с каталитически активным слоем.

Поверхностно-активные вещества включают, в частности ионные поверхностно-активные вещества, например соли жирных кислот, в частности лаурат натрия, олеат калия; и алкилсульфоновые кислоты, соли алкилсульфоновых кислот, в частности перфторгексансульфонат натрия, перфторгексансульфонат лития, перфторгексансульфонат аммония, перфторгексансульфовую кислоту, нонафторбутансульфонат калия, и неионные поверхностно-активные вещества, в частности этоксилированные жирные спирты и полиэтиленгликоли, или фтористое поверхностно-активное вещество, такое как поверхностно-активное вещество DuPont Zonyl FSO[®].

Кроме того, суспензия катализатора может содержать такие составные части, которые являются жидкими при температуре окружающей среды. Они включают, среди прочего, органические растворители, которые могут быть полярными или неполярными, фосфорную кислоту, полифосфорную кислоту и/или воду. Суспензия катализатора, предпочтительно, содержит от 1 до 99% мас., в особенности от 10 до 80% мас. жидких составляющих.

Полярные органические растворители включают, в частности, спирты, такие как метанол, этанол, пропанол, изопропанол и/или бутанол.

Органические неполярные растворители включают, среди прочего, известные тонкопленочные испарители, такие как тонкопленочный испаритель 8470, изготавливаемый DuPont, который содержит терпентинные масла.

Особенно предпочтительные добавки включают фтористые полимеры, в частности, полимеры тетрафторэтилена. Согласно конкретному варианту выполнения настоящего изобретения, отношение по массе фтористого полимера к материалу катализатора, содержащего, по меньшей мере, один благородный металл и, возможно, один или несколько несущих материалов, составляет более чем около 0,15, предпочтительно, находится в интервале от около 0,15 до 0,7.

Формирование слоев катализатора и/или осаждение частиц катализатора может быть сделано способами, известными специалистам в данной области техники.

ГДЭ по настоящему изобретению содержит, по меньшей мере, один слой катализатора сверху указанной газодиффузионной среды по направлению к мембране, содержащий, по меньшей мере, один катализатор на носителе.

Предпочтительные носители представляют собой углерод, в частности, в форме сажи, графита или графитизированной сажи. Содержание металла в этих нанесенных частицах, относительно общей массы частиц, лежит обычно в интервале от около 10 до 90% мас., предпочтительно от около 20 до 80% мас. и особенно предпочтительно от около 40 до 80% мас., без ограничения этим.

Размер частиц носителя, в частности размер частиц углерода, лежит, предпочтительно, в интервале от около 20 до 100 нм, в особенности от около 30 до 60 нм. Размер металлических частиц, расположенных на них, лежит, предпочтительно, в интервале от около 1 до 20 нм, в особенности от около 1 до 10 нм и особенно предпочтительно от около 2 до 6 нм.

В предпочтительном варианте выполнения изобретения ГДЭ по настоящему изобретению содержит, по меньшей мере, два слоя катализатора сверху указанной газодиффузионной среды по направлению к мембране, причем каждый слой содержит, по меньшей мере, один катализатор на носителе, имеющий различное содержание металла. Различное содержание металла означает, что первый слой катализатора на

носителе сверху ГДС имеет более низкое содержание металла, чем следующий слой катализатора на носителе. В такой, по меньшей мере, двухслойной структуре обычно содержание металла в первом слое катализатора на носителе составляет от около 1 до 80% мас., предпочтительно от около 20 до 80% мас., особенно предпочтительно от около 40 до 50% мас. и наиболее предпочтительно от около 40 до 70% мас., в то время как предпочтительное содержание металла последующего слоя катализатора на носителе, который содержит слой катализатора с более высокой загрузкой, чем первый слой катализатора на носителе, составляет от около 10 до 99% мас., предпочтительно от около 30 до 95% мас. и особенно предпочтительно от около 50 до 90% мас. При таком различном содержании металла градиент может быть установлен так, чтобы удовлетворять особым требованиям.

Предпочтительные металлы катализатора для катализатора на носителе представляют собой Pt, Pd, Ir, Rh, Os и/или Ru. Кроме указанных выше металлов могут присутствовать металлы Au и/или Ag. Кроме того, указанные выше металлические катализаторы также могут быть использованы в форме сплавов, содержащих (i) Pt, Pd, Ir, Rh, Os или Ru и (ii) Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Zr, Ti, Ga или V.

Размеры различных частиц представляют средние величины, усредненные по массе, и могут быть определены с помощью трансмиссионной электронной микроскопии.

Вышеописанные каталитически активные частицы обычно коммерчески доступны, такие как частицы, которые поставляет E-TEK PEMEAS USA Inc. E-TEK[®] Division.

ГДЭ по настоящему изобретению содержит, по меньшей мере, один слой катализатора без носителя сверху катализатора на носителе по направлению к мембране, предпочтительно катализатор без носителя из черни благородного металла.

Каталитически активные частицы, которые содержат указанные выше вещества, могут быть использованы как порошки металла, также известные как чернь благородного металла, в особенности платины и/или сплавов платины. Частицы этого типа обычно имеют размер в интервале от около 3 нм до 200 нм, предпочтительно в интервале от около 4 нм до 12 нм и наиболее предпочтительно в интервале от около 4 нм до 7 нм.

ГДЭ по настоящему изобретению имеет, по меньшей мере, один слой катализатора сверху газодиффузионной среды, указанный слой катализатора содержит, по меньшей мере, один катализатор на носителе. Сверху указанного выше слоя катализатора ГДЭ имеет следующий слой катализатора, который содержит, по меньшей мере, один слой катализатора без носителя. Общее содержание металла в слое катализатора без носителя выше, чем общее содержание катализатора в слое катализатора, содержащего катализатор на носителе.

Предпочтительные катализаторы без носителя из черни благородного металла представляют собой Pt, Pd, Ir, Rh, Os и/или Ru. Кроме указанных выше металлов, могут присутствовать металлы Au и/или Ag. Кроме того, указанные выше металлические катализаторы также могут быть использованы в форме сплавов, содержащих (i) Pt, Pd, Ir, Rh, Os или Ru и (ii) Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Zr, Ti, Ga или V. Наиболее предпочтительными являются металлические катализаторы из Pt или PtRu.

Наиболее предпочтительным является ГДЭ, имеющий, по меньшей мере, один слой катализатора сверху газодиффузионной среды, указанный слой катализатора содержит, по меньшей мере, один катализатор на носителе, имеющий до 80% мас. Pt на углеродном носителе. Сверху указанного выше слоя катализатора ГДЭ имеет следующий слой катализатора, который содержит, по меньшей мере, один слой катализатора без носителя, состоящего из 100% мас. Pt. Общее содержание металла в

слое катализатора без носителя выше, чем общее содержание катализатора в слое катализатора, содержащего катализатор на носителе.

Размеры различных частиц представляют собой средние величины, усредненные по массе, и могут быть определены трансмиссионной электронной микроскопией.

5 Описанные выше катализаторы из черни обычно коммерчески доступны от PEMEAS USA, E-ТЕК.

10 В предпочтительном варианте выполнения изобретения ГДЭ по настоящему изобретению содержит, по меньшей мере, два слоя катализатора сверху ГДС, слой, близкий к ГДС, содержит катализатор на носителе, а слой, близкий к мембране, содержит катализатор без носителя (из черни). Предпочтительное содержание металла в катализаторах на носителе составляет обычно от 10 до 95% мас. Pt, предпочтительно от 20 до 90% мас. Pt, и особенно предпочтительно от 60 до 80% мас. Pt.

15 Мембранная электродная установка может также быть произведена с использованием ГДЭ по настоящему изобретению. Такую мембранную электродную установку обычно производят горячим прессованием. Для этой цели ГДЭ и мембрану, обычно ионообменную мембрану, в особенности мембрану, проводящую протоны, нагревают до температуры в интервале от около 50°C до 200°C и прессуют при 20 давлении от около 1 до 10 МПа. Несколько минут обычно достаточны для присоединения слоя катализатора к мембране. Это время лежит, предпочтительно, в интервале от около 30 секунд до 10 минут, в особенности от около 30 секунд до 5 минут.

25 В следующем варианте выполнения изобретения мембранная электродная установка может быть получена путем нанесения слоя катализатора сначала на мембрану, чтобы изготовить сначала покрытую катализатором мембрану (ПКМ), а затем ПКМ наслаивают с ГДС на субстрат. Слой катализатора на носителе имеет многослойную структуру, которая описана выше: либо с двумя слоями катализатора на носителе (и катализатор на носителе с более высокой загрузкой является смежным с 30 мембраной); либо со структурой из слоя катализатора из черни и нанесенного слоя, и слой катализатора из черни является смежным с мембраной. Эта мембрана может быть снабжена слоем многослойного катализатора на одной или обеих сторонах. Если эта мембрана снабжена слоем катализатора только на одной стороне, 35 противоположная сторона мембраны должна быть запрессована с электродом, содержащим слой катализатора. Если обе стороны мембраны должны быть снабжены слоем катализатора, способы также могут быть скомбинированы, чтобы достичь оптимального результата.

40 Способ производства коммерческих объемов таких мембранных электродных установок раскрыт в EP-A-868760, соответствующей патенту США 6197147, который тем самым включен здесь в качестве ссылки.

Следовательно, настоящее изобретение также относится к мембранной электродной установке, содержащей, по меньшей мере, один ГДЭ по изобретению.

45 Следующий вариант выполнения настоящего изобретения направлен на ГДЭ, который используют в качестве катода в конструкции мембрана - электрод для создания прямых метанольных топливных элементов. В таком варианте выполнения изобретения, ГДЭ по настоящему изобретению содержит иономеры в слое катализатора на носителе, предпочтительно, как слое(-ях) катализатора на носителе, 50 так и слое(-ях) катализатора из черни. Подходящие иономеры представляют собой иономеры типа перфторсульфонатов, обычно используемые в комплектах топливных элементов, и продаваемые E.I.Du Pont, Asahi Kasei, Asahi Glass, Golden Fuel Cell Energy и

т.д. Другой ионный полимер также может быть использован, например полиэлектролит, содержащий фосфат, сульфат, если они стабильны в условиях эксплуатации. Массовое отношение катализатора к иономеру обычно лежит в интервале от 95:5 до 5:95, предпочтительно в интервале от 95:5 до 40:60 и наиболее предпочтительно в интервале от 90:10 до 60:40.

Следующий вариант выполнения настоящего изобретения направлен на ГДЭ, который используют в качестве анода в конструкции мембрана - электрод для создания прямых метанольных топливных элементов. В таком варианте выполнения изобретения параметры и информация, связанные с иономерами, такие же, как описаны выше для катода.

Изобретение будет далее объяснено путем обращения к нескольким примерам, которые не предназначены для ограничения его объема.

Когда слово "около" используют здесь, оно означает, что количество или условия, к которым оно относится, могут варьироваться от указанных лишь в той степени, пока реализуются преимущества изобретения. Практически лишь изредка есть время или ресурсы, доступные для очень точного определения пределов всех параметров изобретения, потому что такое действие требовало бы усилия значительно большего, чем могло быть разумно в то время, когда изобретение разрабатывалось для коммерческого использования. Специалист в данной области техники понимает это и предполагает, что раскрытые результаты изобретения могут отличаться, в некоторой степени, от одного или нескольких раскрытых пределов. В дальнейшем, используя раскрытую изобретателями информацию и понимая концепцию изобретения и раскрытые варианты выполнения изобретения, включающие лучший способ, известный автору изобретения, его автор и другие могут, без дополнительной новизны, проводить исследования с параметрами, отличающимися от указанных, чтобы определить, является ли изобретение реализуемым за пределами указанных параметров. И, когда варианты выполнения изобретения не имеют каких-либо неожиданных характеристик, такие варианты выполнения изобретения попадают в пределы значения термина "около" в том значении, в котором он используется здесь. Не трудно для специалистов в данной области техники или других определить, является ли такой вариант выполнения изобретения ожидаемым, или, поскольку либо из-за разрыва в непрерывности результатов, либо одной или нескольких особенностей, которые существенно лучше, чем сообщенные изобретателем, является неожиданным и тем самым неочевидное указание ведет к дальнейшему продвижению уровня техники.

ПРИМЕРЫ

Получение газодиффузионной среды

Газодиффузионная среда (ГДС) была изготовлена на продажной углеродной ткани путем нанесения нескольких слоев чернил, состоящих из углерода и Teflon[®] (E.I. Du Pont, Вилмингтон, Делавэр, США) с последующим прокаливанием при 300-350°C. Вместо ткани может быть использована копировальная бумага.

Пример 1

ГДС наносили с чернилами, полученными путем смешения 80% PtRu на Ketjan Carbon Black (доступной от PEMEAS USA Ink. E-ТЕК[®] Division), которая была синтезирована, как описано в заявке на патент США (20060014637), перфторуглеродного ионообменного иономера и применения смеси этанол/вода в качестве растворителя. Эти чернила наносили пленочным аппликатором на ГДС с последующей сушкой при 70-95°C.

Множественные слои наносили до тех пор, пока не достигали загрузки всего

металла 3 мг/см². В следующей стадии чернила, полученные путем смешения катализатора из черни PtRu (доступной от PEMEAS USA Ink. E-TEK[®] Division), которую синтезировали, как описано в заявке на патент США (20060014637), перфторуглеродного ионообменного иономера, поверхностно-активного агента (поверхностно-активное вещество E.I. Du Pont Zonyl FSO[®]) и применения смеси этанол/вода в качестве растворителя. Чернила затем наносили на вершину слоя катализатора из 80% PtRu до общей загрузки металла 2 мг/см². На всем этом двухслойном аноде всего было 5 мг/см² металла. После того как все слои были нанесены, проводили досушивание при 70-95°C в течение, по меньшей мере, 30 минут.

Пример 2 (сравнительный пример)

ГДС применяли с чернилами из черни PtRu, как описано в примере 1. Использовали тот же процесс сушки, как в примере 1. Конечная общая загрузка металла была 5 мг/см².

Пример 3 (сравнительный пример)

ГДС применяли с чернилами, содержащими 80% PtRu на Ketjen Carbon Black, как описано в примере 1. Использовали тот же процесс сушки, как в примере 1. Общая загрузка металла была 4 мг/см².

Изготовление мембранной электродной конструкции (МЭК)

Пример 4

Электроды, полученные в примере 1, помещали на одну сторону мембраны Du Pont Nafion 117 (толщина 7 миллиметров и эквивалентная масса 1100) (от E.I. Du Pont, Вилмингтон, Делавэр, США) в качестве анода, и стандартный ПМТЭ катод E-ТЕК, который имеет 4,5 мг/см² Pt, помещали на другую сторону мембраны. Конструкцию прессовали при 130°C и давлении около 50-100 атм в течение 3-5 мин.

Пример 5

Электроды, полученные в примере 2, помещали на одну сторону мембраны Du Pont Nafion 117 (толщина 7 миллиметра и эквивалентная масса 1100) (от E.I. Du Pont, Вилмингтон, Делавэр, США) в качестве анода, и стандартный ПМТЭ катод E-ТЕК, который имеет 4,5 мг/см² Pt, помещали на другую сторону мембраны. Конструкцию прессовали при 130°C и давлении около 50-100 атм в течение 3-5 мин.

Пример 6

Электроды, полученные в примере 3, помещали на одну сторону мембраны Du Pont Nafion 117 (толщина 7 миллиметров и эквивалентная масса 1100) (от E.I. Du Pont, Вилмингтон, Делавэр, США) в качестве анода, и стандартный ПМТЭ катод E-ТЕК, который имеет 4,5 мг/см² Pt, помещали на другую сторону мембраны. Конструкцию прессовали при 130°C и давлении около 50-100 атм в течение 3-5 мин.

Испытание мембранной электродной конструкции (МЭК)

Примеры 7-10

МЭК, полученные в примерах 4-6, устанавливали в тройную плоскую змеевидную графитовую лабораторную ячейку активной площадью 10 см². Затем проводили процедуру активации следующим образом:

(1) Подавали горячую воду ~90°C на анодную сторону и воздух (насыщенный при 80°C, давление окружающей среды) на катодную сторону и выдерживали ячейку при 80°C. Сохраняли в этих условиях в течение около 1 часа. (2) Активация катализатора. Подавали H₂ на анод и воздух на катод. Устанавливали увлажняющий H₂ сосуд при температуре 95°C и давлении 15 фунтов (избыточных) на квадратный дюйм (1,055 кг/см²), увлажняющий воздух сосуд при температуре 80°C (давление 15-25

фунтов (избыточных) на квадратный дюйм (1,055-1,758 кг/см²)) и выдерживали ячейку при 80°C. Позволяли ячейке пребывать, по меньшей мере, 2-4 часа при напряжении 0,4-0,6 вольт.

5 После процедуры активации останавливали поток водорода и полностью продували азотом. Затем поток азота останавливали и заменяли метанолом, и ячейку медленно охлаждали до 60°C. МЭК подвергали постоянному действию напряжения 0,2-0,3 вольт в течение, по меньшей мере, 30 минут перед тем, как кривую поляризации ступенчато меняли с возрастанием напряжения ячейки на 50 мВ.

10 Поляризационные кривые для трех МЭК по примеру 1, примеру 2 (сравнительному) и примеру 3 (сравнительному) показаны на фиг.1. Как можно видеть на фиг.1, пример 1 с двухслойной 3 мг/см² 80% PtRu и чернью PtRu 2 мг/см² показывал наилучшую характеристику.

15 Пример 2 только с чернью PtRu показывал характеристику хуже, особенно при низкой плотности тока из-за более высокого перехода метанола, вызванного высоким процентом от очень тонких локальных областей в слое катализатора из черни PtRu. Пример 3 только с 80% PtRu показывал характеристику, сопоставимую с таковой примера 1 при низкой плотности тока, но при высокой плотности тока толстый электродный слой представляет собой барьер для диффузии метанола, следовательно, характеристика падала даже ниже характеристики примера 2.

20 Фиг.1. Поляризационные кривые для ПМТЭ МЭК с анодом из примеров с 1 по 3 (Условия: 60°C, поток метанола 5 мл/мин, поток воздуха 720 мл/мин, давление воздуха 25 фунтов (избыточных) на квадратный дюйм). Катод имеет чернь Pt 4,5 мг/см².

Примеры 11-12 (получение анодов)

Пример 1 повторяли, но слой из черни PtRu наносили в концентрациях 1 мг/см² или 3 мг/см² соответственно.

30 Примеры 13-14 (получение МЭК) МЭК получали с электродом в примерах 11 или 12 в качестве анода соответственно; катоды и мембраны были такими, как описаны в примерах 4-6.

Примеры 15-16 (испытание МЭК)

35 МЭК, полученные по примерам 13-14, испытывали, как описано в примерах 7-10. Их характеристики сравнивали с характеристиками МЭК по примеру 7. Результаты таковы, как показано на фиг.2.

40 Фиг.2. Поляризационные кривые для ПМТЭ МЭК примеров 1, 11 и 12. (Условия: 70°C, поток метанола 5 мл/мин, поток воздуха 720 мл/мин, давление воздуха 25 фунтов (избыточных) на квадратный дюйм).

45 Как можно видеть из фиг.2, характеристики находятся в следующем порядке пример 11 > пример 1 > пример 12. Это приемлемо с точки зрения факта, что 80%-ные загрузки PtRu являются одинаковыми для всех трех образцов и загрузки черни PtRu находятся в порядке пример 11 > пример 1 > пример 12. Однако характеристика примера 11 только слегка лучше, чем в примере 1, которая значительно лучше, чем в примере 12. Это указывает, что метанол может проникать через слой 80%-ного катализатора PtRu, чтобы достигнуть слоя черни PtRu для более высокой полной скорости реакции. Это также указывает, что сочетание в двухслойной структуре 80% PtRu и черни PtRu обеспечивает хороший компромисс между предотвращением перехода и все же обеспечивает достаточное использование катализатора. Если используют только 80% PtRu, при 6 мг/см² PtRu будет нежелательный очень высокий

барьер диффузии метанола; с другой стороны, необходима очень высокая загрузка черни Pt, чтобы предотвратить переход, вызванный тонкими пятнами.

Пример 17

ГДС (полученные по примеру 1) применяли с чернилами, полученными путем смешения E-ТЕК 80% Pt на Katjen Carbon Black (доступной от PEMEAS USA Inc. E-ТЕК® Division), которую синтезировали, как описано в заявке на патент США (20050227862), ионообменного перфторированного иономера и применяли смесь этанол/вода в качестве растворителя. Чернила наносили пленочным аппликатором на газодиффузионный слой с последующей сушкой при 70-95°C. Множественные слои наносили до достижения загрузки 2 мг/см² металла. Следующая стадия состояла в нанесении чернил, полученных путем смешения катализатора из черни Pt (доступной от PEMEAS USA Inc. E-ТЕК® Division), ионообменного перфторированного иономера и поверхностно-активного агента (поверхностно-активное вещество E.I. Du Pont Zonyl FSO®). Чернила затем наносили на вершину слоя катализатора 80% Pt/C до общей загрузки металла 3 мг/см² черни Pt. Всего в этом двухслойном аноде было содержание металла 5 мг/см². После того как наносили все слои, проводили окончательное высушивание при 70-95°C в течение, по меньшей мере, 30 минут.

Пример 18 (сравнительный пример)

ГДС применяли с чернилами, полученными путем смешения E-ТЕК 80% Pt на Ketjen Carbon Black (доступной от PEMEAS USA Inc. E-ТЕК® Division), которые синтезировали, как описано в заявке на патент США (20050227862), ионообменного перфторированного иономера и применяли смесь этанол/вода в качестве растворителя. Использовали такой же процесс сушки как в примере 1. Общая загрузка металла была 4 мг/см².

Изготовление мембранной электродной конструкции (МЭК)

Примеры 19 и 20

Электроды, полученные в примерах 17, помещали на одну сторону мембраны Du Pont Nafion 117 (толщина 7 миллиметров и эквивалентная масса 1100) (от E.I. Du Pont, Вилмингтон, Делавэр, США) в качестве катода, и ПМТЭ анод, который имеет 80% PtRu (4 мг/см²), помещали на другую сторону мембраны. Конструкцию прессовали при температуре 130°C и давлении около 50-100 атм в течение 3-5 мин. Ту же процедуру повторяли для электрода, полученного в примере 18.

Испытание МЭК

Примеры 21 и 22

МЭК, полученные в примерах 19 и 20, устанавливали в тройной змеевидной графитовой плоской лабораторной ячейке с активной площадью 10 см². Затем проводили процедуру активации, которая описана в примерах 7-10. После активации снимали поляризационную кривую для каждого образца.

Поляризационные кривые для двух МЭК, изготовленных с электродом из примера 17 и примера 18 (сравнительного), показаны на фиг.3. МЭК с катодом из примера 17 (двухслойный 2 мг/см² 80% Pt и 3 мг/см² черни Pt) показала лучшую характеристику, чем с катодом из примера 18 (только 4 мг/см² катализатора из черни 80% Pt). Разница характеристик может быть понятна за счет высокой степени использования катализатора из двухслойной структуры катализатора, которая включает катализатор из черни Pt.

Фиг.3. Поляризационные кривые для ПМТЭ МЭК с катодами из примера 17 и

примера 18. Анод 4 мг/см^2 всего металла 80% PtRu, нанесенного на ГДС. Условия: 80°C , поток метанола 5 мл/мин, поток воздуха 720 мл/мин, давление воздуха 25 фунтов (избыточных) на квадратный дюйм.

5 Анод 4 мг/см^2 всего металла 80% PtRu, нанесенного на ГДС. Условия: 80°C , поток метанола 5 мл/мин, поток воздуха 720 мл/мин, давление воздуха 25 фунтов (избыточных) на квадратный дюйм.

Пример 23

10 ГДС наносили с чернилами, полученными путем смешения катализатора из черни Pt (доступного от PEMEAS USA Inc. E-TEK® Division), ионообменного перфторированного иономера и поверхностно-активного агента (поверхностно-активное вещество E.I. Du Pont Zonyl FSO®). Использовали тот же процесс сушки, как в примере 17. Общая загрузка металла была $4,5 \text{ мг/см}^2$.

15 Изготовление мембранной электродной конструкции (МЭК)

Пример 24

Процедуру изготовления МЭК (N 117), которая описана для примеров 19 и 20, повторяли с электродом из примера 17 в качестве катода и анода с двухслойной структурой (3 мг/см^2 всего металла 80% PtRu на Ketjen Carbon Black сначала, а затем 3 мг/см^2 металла черни PtRu).

Пример 25

Пример 24 повторяли, за исключением того, что пример 23 использовали в качестве катода.

25 Примеры 26 и 27 (вышеупомянутые примеры 10-11, испытание МЭК)

Испытание МЭК в примерах 24 и 25 проводили, как описано для примеров 21 и 22 (испытание МЭК). Поляризационные кривые показаны на фиг.4 для 40°C , 60°C и 80°C .

30 Фиг.4. Поляризационные кривые для ПМТЭ МЭК с катодами из примера 17 и контрольного примера 23. Анод имеет двухслойную структуру с 3 мг/см^2 80% PtRu на Ketjen Carbon Black и 3 мг/см^2 черни PtRu.

(Условия: поток метанола 5 мл/мин, поток воздуха 720 мл/мин, давление воздуха 25 фунтов (избыточных) на квадратный дюйм, температура ячейки $40\text{-}80^\circ\text{C}$).

35 Как можно видеть на фиг.4, катод с двухслойной структурой (пример 17) показал лучшую характеристику, чем катод только с катализатором из черни Pt (пример 23). Сравнение показывает, что двухслойная структура из черни Pt на 80% Pt имеет оптимальное свойство для использования катализатора и регулирования накопления воды в катодной структуре.

40 В дополнение к лучшей характеристике МЭК с катодом из примера 17 (двухслойная структура) также показывает очень хорошую стабильность характеристик с меньшими флуктуациями тока, чем МЭК с катодом из примера 23 (только с чернью Pt). Фиг.5 иллюстрирует различие во флуктуации тока для двух МЭК. Это показывает прекрасное свойство катода из примера 17 в регулировании воды для оптимизированных диффузии кислорода/транспорта протона.

45 Фиг.5. Флуктуация тока ПМТЭ МЭК с катодами из примера 17 и примера 23. Анод имеет двухслойную структуру с 3 мг/см^2 80% PtRu на Ketjen Carbon Black и 3 мг/см^2 черни PtRu.

50 (Условия: поток метанола 5 мл/мин, поток воздуха 720 мл/мин, давление воздуха 25 фунтов (избыточных) на квадратный дюйм, температура ячейки 80°C).

Анод имеет двухслойную структуру с 3 мг/см^2 80% PtRu на Ketjen Carbon Black и 3 мг/см^2 черни PtRu.

(Условия: поток метанола 5 мл/мин, поток воздуха 720 мл/мин, давление воздуха 25 фунтов (избыточных) на квадратный дюйм, температура ячейки 80°C).

Формула изобретения

- 5 1. Газодиффузионный электрод, содержащий:
- а) по меньшей мере, одну газодиффузионную среду,
- б) по меньшей мере, два слоя катализатора сверху указанной газодиффузионной среды по направлению к мембране, причем каждый слой содержит, по меньшей мере, 10 один катализатор на носителе, где первый слой катализатора на носителе сверху указанной газодиффузионной среды имеет более низкое содержание металла, чем второй слой катализатора на носителе по направлению к мембране, и
- в) по меньшей мере, один слой катализатора без носителя сверху слоя катализатора на носителе, указанного выше в б), причем указанный слой катализатора без носителя 15 имеет более высокую общую загрузку катализатора, чем в б).
2. Газодиффузионный электрод по п.1, где указанная газодиффузионная среда является проводником электронов.
3. Газодиффузионный электрод по п.1 или 2, где указанная газодиффузионная среда 20 содержит бумагу из углеродных волокон, графитизированную бумагу из углеродных волокон, углеродную волокнистую ткань, графитизированную углеродную волокнистую ткань и/или листы, которым была придана проводимость добавлением сажи.
4. Газодиффузионный электрод по п.1, имеющий от двух до трех газодиффузионных 25 сред.
5. Газодиффузионный электрод по п.1, где указанные катализаторы на носителе или катализаторы без носителя содержат платину, палладий, родий, иридий, осмий и/или рутений или сплавы платины, палладия, родия, иридия, осмия и/или рутения с 30 неблагородными металлами, в частности Fe, Cr, Zr, Ni, Co, Mn, V и/или Ti.
6. Газодиффузионный электрод по п.1, где указанные слои катализатора имеют полную толщину в интервале от около 1 до 1000 мкм.
7. Газодиффузионный электрод по п.1, где общее содержание благородного 35 металла в слое катализатора составляет от около 0,1 до 10,0 мг/см².
8. Газодиффузионный электрод по п.1, где, по меньшей мере, один слой катализатора сверху газодиффузионной среды по направлению к мембране содержит, по меньшей мере, один катализатор, содержащий углерод, в частности сажу, графит или графитизированную сажу в качестве носителя.
- 40 9. Газодиффузионный электрод по п.5 или 8, где содержание металла в слое катализатора на носителе лежит в интервале от около 10 до 90 мас.%.
10. Газодиффузионный электрод по п.1, где катализатор на носителе содержит металлы Pt, Pd, Ir, Rh, Os и/или Ru в качестве катализатора.
- 45 11. Газодиффузионный электрод по п.1, где катализатор на носителе дополнительно содержит Au и/или Ag.
12. Газодиффузионный электрод по п.1, где катализатор на носителе представляет собой сплав, содержащий (i) Pt, Pd, Ir, Rh, Os или Ru и (ii) Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Zr, Ti, Ga или V.
- 50 13. Газодиффузионный электрод по п.1, где катализатор без носителя содержит в качестве катализаторов чернь благородного металла.
14. Газодиффузионный электрод по п.13, где катализаторы благородного металла представляют собой черни Pt, Pd, Ir, Rh, Os и/или Ru.

15. Газодиффузионный электрод по п.13, где катализаторы из черни благородных металлов представляют собой сплавы, содержащие (i) Pt, Pd, Ir, Rh, Os или Ru и (ii) Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Zr, Ti, Ga или V.

5 16. Газодиффузионный электрод по п.13, где катализаторы из черни благородных металлов представляют собой металлические катализаторы из Pt или PtRu.

17. Газодиффузионный электрод по п.1, где слой катализатора сверху газодиффузионной среды содержит, по меньшей мере, один катализатор на носителе, имеющий до 80 мас.% Pt на углеродном носителе.

10 18. Газодиффузионный электрод по п.1, где слой катализатора на носителе сверху газодиффузионной среды имеет содержание металла от около 10 до 95 мас.% Pt, предпочтительно от около 20 до 90 мас.% Pt и особенно предпочтительно от около 60 до 80 мас.% Pt.

15 19. Газодиффузионный электрод по п.17 или 18, где слой катализатора без носителя сверху слоя катализатора на носителе представляет собой чернь Pt или чернь PtRu.

20 20. Применение газодиффузионного электрода по любому из пп.1-19 в топливных элементах, в особенности в топливных элементах с ионообменными мембранами, таких как электролизеры деполяризованной кислородом водной соляной кислоты, в батарейных системах или сенсорных системах.

21. Мембранная электродная установка, содержащая (i), по меньшей мере, одну ионообменную мембрану, в особенности проводящую протоны мембрану, (ii) по меньшей мере, один газодиффузионный электрод по любому из пп.1-19.

25

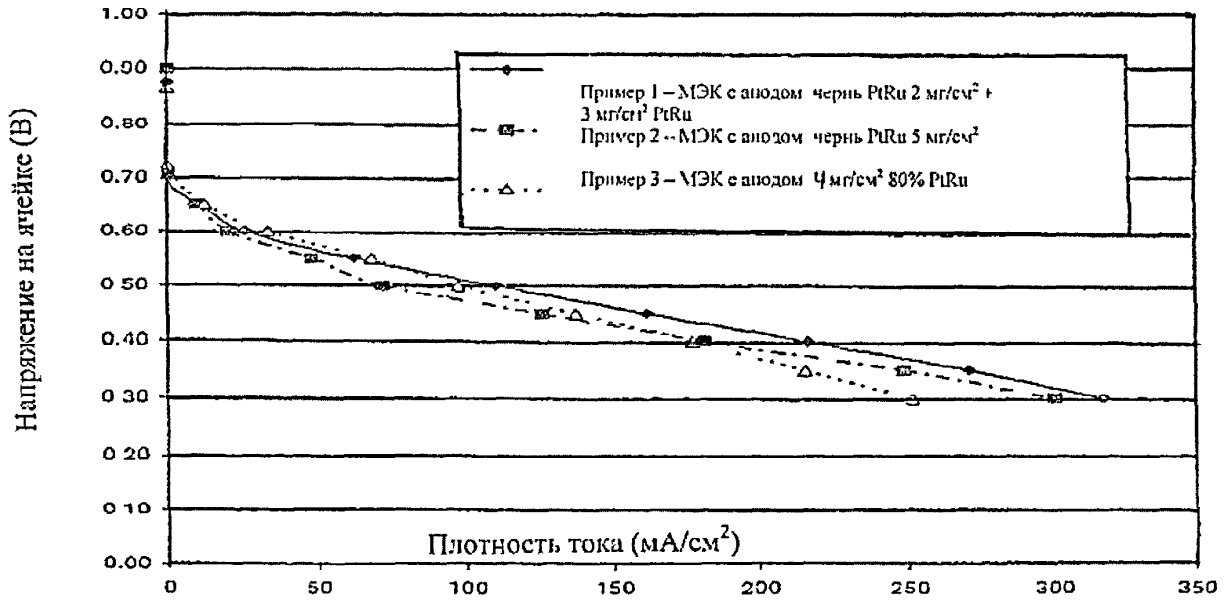
30

35

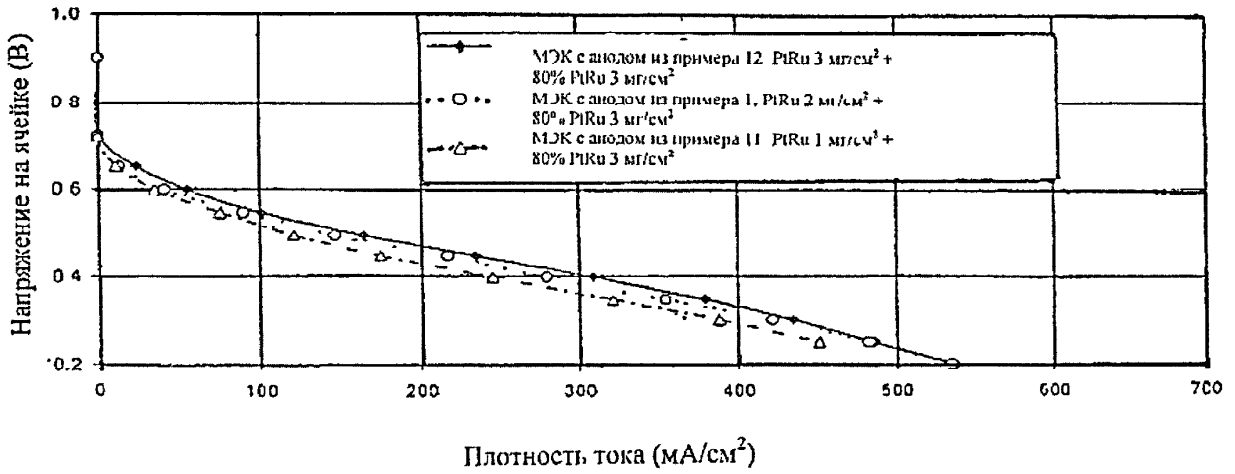
40

45

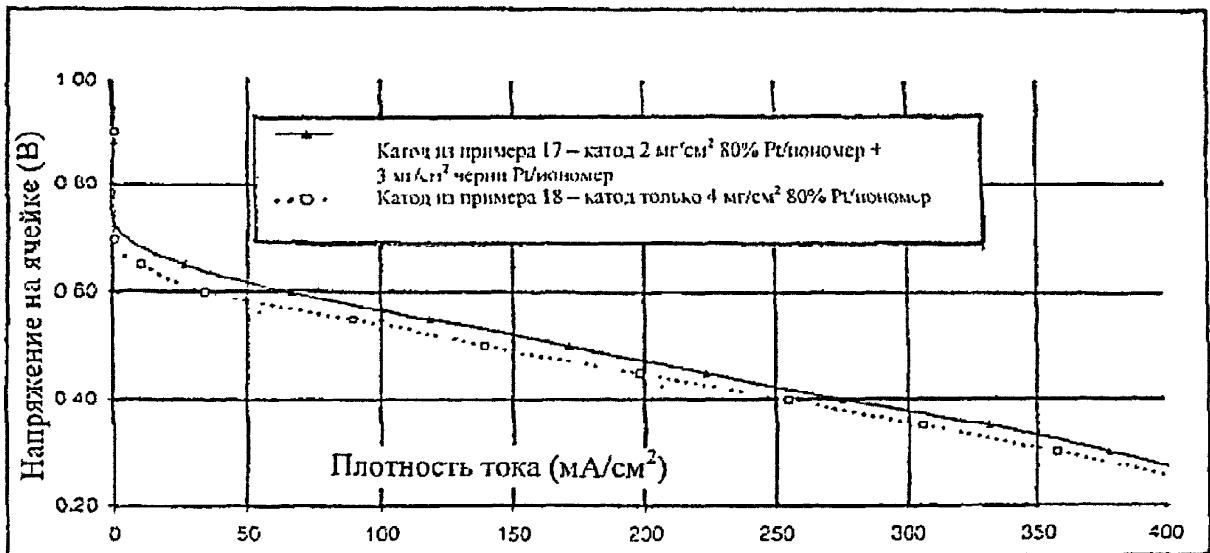
50



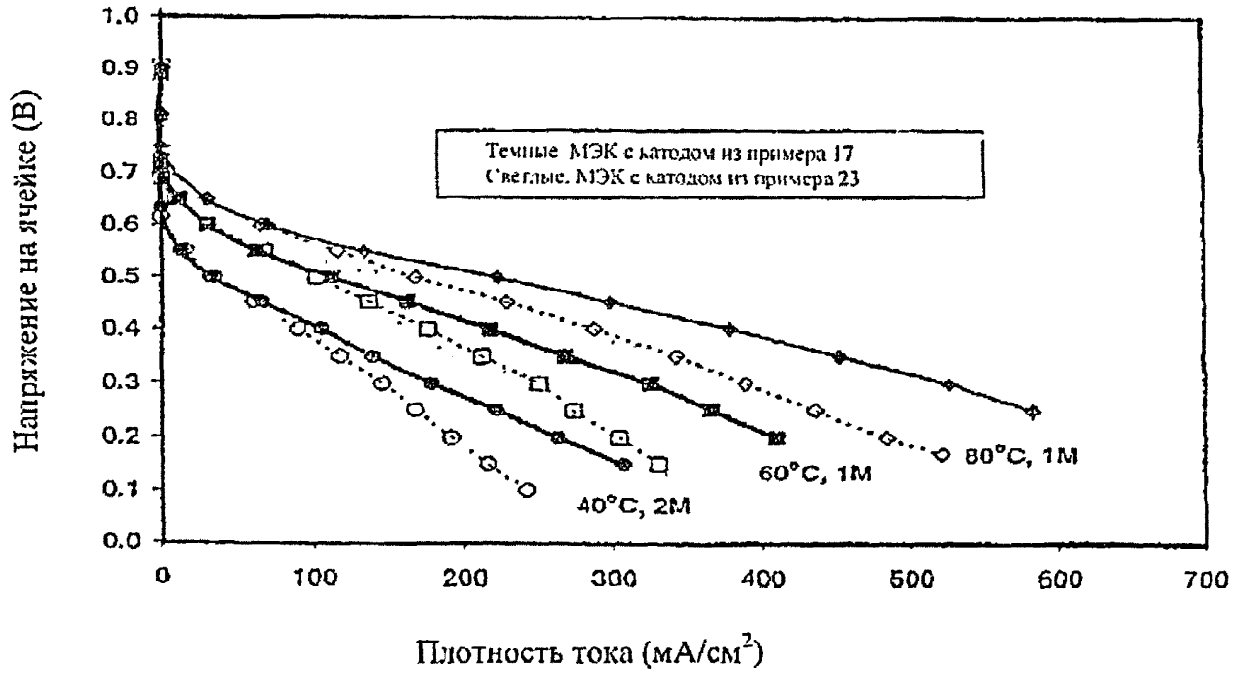
Фиг. 1



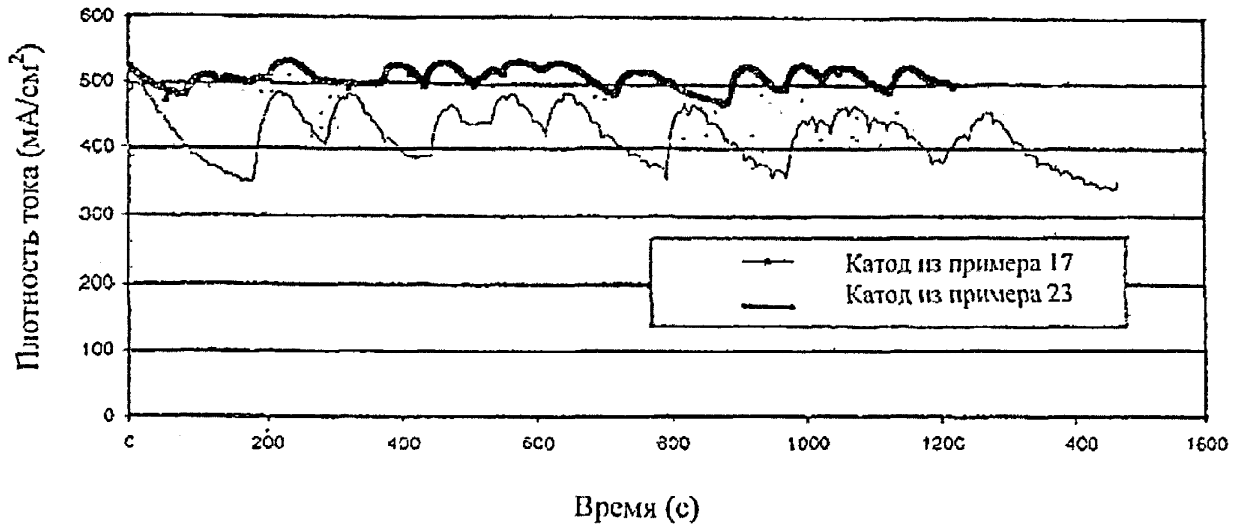
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг.4



Фиг.5