

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
19. Januar 2006 (19.01.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2006/005466 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: H01M 4/86, 4/88

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/007163

(22) Internationales Anmeldedatum:  
2. Juli 2005 (02.07.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2004 032 999.0 8. Juli 2004 (08.07.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): SARTORIUS AG [DE/DE]; Weender Landstr.  
94-108, 37075 Göttingen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HAUFE, Stefan  
[DE/DE]; Johann-Prinzhausen-Weg 3, 37093 Göttingen  
(DE). REICHE, Annette [DE/DE]; Dawesbreite 7, 37079  
Göttingen (DE). KIEL, Suzana [DE/DE]; Nikolausberger  
Weg 54, 37073 Göttingen (DE). MÄHR, Ulrich [DE/DE];  
Reichsstr. 92a, 14052 Berlin (DE). MELZNER, Dieter  
[DE/DE]; Kreuzberggring 87, 37075- Göttingen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,  
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA,  
MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,  
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,  
SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,  
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,  
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: GAS DIFFUSION ELECTRODES, METHOD FOR THE PRODUCTION OF GAS DIFFUSION ELECTRODES AND  
FUEL CELLS USING SAID GAS DIFFUSION ELECTRODES

(54) Bezeichnung: GASDIFFUSIONSELEKTRODEN, VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON GASDIFFUSIONSELEK-  
TRODEN UND BRENNSTOFFZELLEN UNTER VERWENDUNG DERARTIGER GASDIFFUSIONSELEKTRODEN

(57) Abstract: The invention relates to gas diffusion electrodes with improved proton conduction between an electrocatalyst located in a catalyst layer and an adjacent polymer electrode membrane, capable of being used at operating temperatures of up to the boiling point of water, ensuring lasting high gas permeability. The invention also relates to a production method and to corresponding fuel cells. At least one part of the particles of an electrically conductive carrier material in the catalyst layer is at least partially charged with at least one porous, proton-conducting polymer which can be used above the boiling point of water. Charging and development of the porous structure is carried out in a phase inversion method. The inventive gas diffusion electrodes can be used in high-temperature fuel cells working at temperatures beyond the boiling temperature of water without a drop in performance in normal operation mode.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung stellt Gasdiffusionselektroden mit einer verbesserten Protonenleitung zwischen einem in einer Katalysatorschicht befindlichen Elektrokatalysator und einer benachbarten Polymerelektrolytmembran bereit, die bei Betriebstemperaturen bis oberhalb des Siedepunktes von Wasser einsetzbar sind und eine dauerhaft hohe Gasdurchlässigkeit gewährleisten, sowie ein Herstellverfahren und entsprechende Brennstoffzellen. Wenigstens ein Teil der Partikel eines elektrisch leitfähigen Trägermaterials in der Katalysatorschicht ist zumindest teilweise mit wenigstens einem porösen, protonenleitenden, bis oberhalb des Siedepunktes von Wasser einsetzbaren Polymer beladen. Die Beladung und Ausbildung der porösen Struktur erfolgt in einem Phaseninversionsverfahren. Die erfindungsgemässen Gasdiffusionselektroden können in sogenannten Hochtemperatur-Brennstoffzellen eingesetzt werden, die bei Temperaturen bis oberhalb des Siedepunktes von Wasser ohne Leistungsabfall im Dauerbetrieb arbeiten.

WO 2006/005466 A1

5

**Gasdiffusionselektroden, Verfahren zur Herstellung von Gasdiffusionselektroden und Brennstoffzellen unter Verwendung derartiger Gasdiffusionselektroden.**

Die Erfindung betrifft Gasdiffusionselektroden mit mehreren gasdurchlässigen,  
10 elektrisch leitfähigen Schichten, ein Verfahren zur Herstellung von Gasdiffusionselektroden und Brennstoffzellen für Gebrauchstemperaturen bis mindestens 200<sup>0</sup>C mit Membran-Elektroden-Einheiten unter Verwendung derartiger Gasdiffusionselektroden.

15 In der US-PS 4,876,115 werden eine Gasdiffusionselektrode für Membran-Elektroden-Einheiten mit Polymerelektrolytmembranen und ein Verfahren zu ihrer Herstellung beschrieben, die in Brennstoffzellen Verwendung finden. Die Gasdiffusionselektrode besteht aus einer Gasdiffusionsschicht und einer gasdurchlässigen Katalysatorschicht, welche mit einer festen Polymerelektrolytmembran in Kontakt steht. Die  
20 gasdurchlässige Katalysatorschicht besteht aus Partikeln eines elektrisch leitfähigen Trägermaterials, auf deren Oberfläche ein Katalysatormaterial dispergiert ist. Die von den Partikeln gebildeten Zwischenräume erlauben es den Reaktionsgasen durch die Elektrodenstruktur hindurch zu den benachbarten Katalysatoren zu penetrieren, wo die elektrochemischen Reaktionen stattfinden. Zur Kontrolle der Benetzungseigenschaften  
25 der Elektroden, zur Aufrechterhaltung der Gasdurchlässigkeit und der Erhöhung der Festigkeit sind zusätzliche Partikel vorhanden, beispielsweise aus PTFE. Außerdem ist auf die Katalysatorschicht ein protonenleitendes Material aufgesprüht, abgeschieden, oder aufgestrichen, um eine bessere Leitung der Protonen zwischen den Katalysatorteilchen und der Polymerelektrolytmembran zu gewährleisten. Als  
30 protonenleitendes Material wird Nafion<sup>®</sup> und Rutheniumdioxid vorgeschlagen. Nachteilig ist, dass das aufgebrachte Nafion<sup>®</sup> eine geringe Porosität und Gasdurchlässigkeit aufweist, wodurch bei zu hoher Dosierung an Nafion<sup>®</sup> die Gasdurchlässigkeit der Katalysatorschicht blockiert oder zumindest erheblich

herabgesetzt wird. Deshalb muß Nafion<sup>®</sup> aufwendig in mehreren Schichten aufgesprüht werden. Außerdem sind die Katalysatorpartikel, die nicht an der Oberfläche der Katalysatorschicht liegen, nicht oder nur unzureichend von dem Nafion<sup>®</sup> kontaktiert. In diesen Bereichen kann demnach auch keine Verbesserung der Protonenleitung erfolgen.

5 Von weiterem Nachteil ist, dass Nafion<sup>®</sup> weder als Membran noch als protonenleitender Elektrodenbestandteil für die Gasdiffusionselektrode in Hochtemperatur-Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen, die bis zu einer Betriebstemperatur von mindestens 200°C arbeiten, eingesetzt werden kann, da Nafion<sup>®</sup> im Dauerbetrieb bei Temperaturen oberhalb 100°C instabil ist. Hinsichtlich der Gasdiffusionselektrode  
10 bedeutet das, einerseits Beeinträchtigungen der Gasdurchlässigkeit durch Zusammensintern der Elektrodenstruktur, und andererseits führt die Abspaltung von Sulfonsäuregruppen bei Temperaturen > 100°C zu einem Verlust der protonenleitenden Eigenschaften.

Die Erweiterung des Arbeitstemperaturbereiches von Polymerelektrolytmembran-  
15 Brennstoffzellen auf Temperaturen bis mindestens 200 °C ist auf Grund der damit verbundenen Vorteile aus mehreren Gründen erwünscht. Zum einen verbessert sich die Elektrodenkinetik und der Katalysator der Anode wird wesentlich unempfindlicher gegenüber Kohlenmonoxid und anderen Katalysatorgiften. Somit kann der Aufwand für die Gasreinigung bei der Verwendung von Wasserstoff aus Reformgas deutlich  
20 reduziert werden. Weiterhin kann die Abwärme der Zelle aufgrund ihres höheren Temperaturniveaus effektiver genutzt werden.

Gemäß der WO 01/18894 A2 werden Gasdiffusionselektroden hergestellt, indem eine Paste oder Suspension eines Katalysatorpulvers in einer Lösung von Polybenzimidazol (PBI) in Dimethylacetamid (DMAc) auf eine Gasdiffusionslage aufgebracht und durch  
25 Entzug des Lösungsmittels eine feste Schicht erzeugt wird. Die Elektroden-schicht wird mit Phosphorsäure imprägniert, um durch Dotierung des Polymeren mit der Säure Protonenleitfähigkeit zu erzielen, gleichzeitig wird die Säure immobilisiert. Nachteilig ist, dass die aus einer Lösung des Polymeren in Dimethylacetamid durch Entzug des Lösungsmittels hergestellten PBI-Schichten dichte Filme darstellen. Da das Polymer in  
30 der gesamten aktiven Elektroden-schicht infolge der beschriebenen Herstellungsprozedur gleichmäßig verteilt ist, wird die Gasdurchlässigkeit der Elektrode stark herabgesetzt und die Zugänglichkeit des Katalysators für die Reaktionsgase reduziert. Gleichzeitig

wird aber auch der Abtransport des Produktwassers behindert. Somit kommt das mit Phosphorsäure dotierte PBI intensiv mit dem Produktwasser in Kontakt, was zu einem Austrag von Phosphorsäure führen kann und eine Abnahme der Protonenleitfähigkeit in der Elektrode zur Folge hat.

5

Die Aufgabe der Erfindung besteht deshalb darin, Gasdiffusionselektroden für Brennstoffzellen mit einer verbesserten, von den Betriebsbedingungen unabhängigen Protonenleitung zwischen einem in einer Katalysatorschicht befindlichen Elektrokatalysator und einer benachbarten Polymerelektrolytmembran vorzuschlagen, die bei Betriebstemperaturen bis oberhalb des Siedepunktes von Wasser einsetzbar sind und die eine dauerhaft hohe Gasdurchlässigkeit der Katalysatorschicht gewährleisten. Weitere Aufgaben der Erfindung bestehen darin, Verfahren zur effektiven Herstellung derartiger Gasdiffusionselektroden und Brennstoffzellen für Betriebstemperaturen bis oberhalb des Siedepunktes von Wasser unter Verwendung dieser Gasdiffusionselektroden vorzuschlagen.

10  
15

Die Aufgabe wird gelöst durch Gasdiffusionselektroden mit mehreren gasdurchlässigen, elektrisch leitfähigen Schichten, die mindestens aus einer Gasdiffusionsschicht und einer Katalysatorschicht bestehen. Dabei weist die Katalysatorschicht wenigstens Partikel eines elektrisch leitfähigen Trägermaterials auf. Zumindest ein Teil der Partikel trägt einen Elektrokatalysator, welcher vorzugsweise an der Oberfläche der Partikel angesiedelt ist. Wenigstens ein Teil der Partikel ist zumindest teilweise mit wenigstens einem porösen, protonenleitenden Polymeren beladen. Dieses poröse protonenleitende Polymer ist bei Temperaturen bis oberhalb des Siedepunktes von Wasser einsetzbar und/oder bis mindestens 200<sup>0</sup>C stabil. Die Beladung der Oberfläche der Partikel des elektrisch leitfähigen Trägermaterials mit einem protonenleitenden Polymer, welches eine poröse Struktur besitzt, bietet den großen Vorteil, dass eine gute Protonenleitung zwischen dem in der Katalysatorschicht befindlichen Elektrokatalysator und einer benachbarten Polymerelektrolytmembran realisiert ist, weil bei entsprechenden Konzentrationen der beladenen Partikel die Wahrscheinlichkeit hoch ist, dass die protonenleitende Polymerschicht eines Partikel in der Katalysatorschicht unmittelbar in Berührung steht mit der protonenleitenden Polymerschicht eines benachbarten Partikels

20  
25  
30

in der Katalysatorschicht beziehungsweise mit der Polymerelektrolytmembran in einer Membran-Elektroden-Einheit (MEA) einer Brennstoffzelle. Die bis mindestens 200°C stabile Porosität der protonenleitenden Polymerschicht gewährleistet nicht nur eine hohe Gasdurchlässigkeit der Katalysatorschicht, sondern auch einen ungehinderten Transport

5 der gasförmigen Brennstoffe und Oxidationsmittel sowie der gasförmigen Reaktionsprodukte zu den Elektrokatalysatoren hin und von diesen fort. Die Porosität der protonenleitenden Polymerschicht ist mindestens im Bereich von etwa 0,001 bis 0,1 µm Porendurchmesser einstellbar. Der Anteil der Beladung der Oberfläche der Partikel und die Dicke der Beladung sind ebenfalls einstellbar. Vorzugsweise beträgt die Dicke

10 der Partikelbeschichtung 0,1 bis 10% des Partikeldurchmessers und vorzugsweise sind 50 bis 100% der Oberfläche der Partikel beladen. Dadurch, dass protonenleitende Polymere ausgewählt sind, die bei Temperaturen bis oberhalb des Siedepunktes von Wasser einsetzbar und/oder bis mindestens 200°C mechanisch und thermisch stabil sind, können die erfindungsgemäßen Gasdiffusionselektroden in sogenannten

15 Hochtemperatur-Brennstoffzellen eingesetzt werden, die bei Temperaturen bis oberhalb des Siedepunktes von Wasser und/oder von mindestens 200°C ohne Leistungsabfall im Dauerbetrieb arbeiten. Das wird mit darauf zurückgeführt, dass die poröse Struktur der ausgewählten protonenleitenden Polymere bei diesen Temperaturen nicht kollabiert und somit der strukturelle Aufbau der Gasdiffusionselektroden erhalten bleibt.

20 Unter protonenleitenden Polymeren sollen solche verstanden werden, die per se protonenleitend sind oder zur Protonenleitung befähigt sind, beispielsweise durch Aufnahme eines Dotierungsmittels, wie beispielsweise einer starken anorganischen Säure.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist die Katalysatorschicht

25 zusätzlich poröse Partikel auf, die aus mindestens dem porösen protonenleitenden Polymeren bestehen. Durch entsprechende Parameterwahl und Reaktionsführung des Phaseninversionsprozesses zur Beladung der Partikel des elektrisch leitfähigen Trägermaterials mit den porösen protonenleitenden Polymeren können derartige poröse Partikel zusammen mit diesen erzeugt werden. Sie sind aber auch gesondert herstellbar.

30 In einer anderen vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung befindet sich zwischen der Katalysatorschicht und der Gasdiffusionsschicht eine zusätzliche gasverteilende Mikrostrukturschicht aus elektrisch leitfähigen Partikeln. Diese elektrisch leitfähigen

Partikel bestehen vorzugsweise aus Ruß. Dadurch wird eine bessere Elektronenleitung und eine gleichmäßigere Gasverteilung in den Gasdiffusionselektroden erreicht. Die Gasdiffusionsschichten der Gasdiffusionselektroden besteht in der Regel aus Kohlenstoff, insbesondere in Form von Kohlefasern, die zu Papier, Vliesen, Gittern, Gewirken oder Geweben verarbeitet sind.

Das elektrisch leitfähige Trägermaterial der Katalysatorschicht ist ausgewählt aus der Gruppe der Metalle, Metalloxide, Metallcarbide, Kohlenstoffe oder aus Gemischen daraus. Bevorzugt ist Ruß in Partikelform unter den Kohlenstoffen ausgewählt. Als besonders geeignet haben sich solche erwiesen, die unter den Bezeichnungen Carbon Blacks, wie Vulcan XC oder Shawinigan Black und weiterhin sphärische graphitisierte Ruße oder Mesocarbon Microbeads bekannt sind.

Als Elektrokatalysatoren werden Metalle und Metalllegierungen oder Gemische davon eingesetzt. Besonders bewährt haben sich Metalle, die ausgewählt sind aus der 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente. Von diesen sind Platin, Iridium und/oder Ruthenium bevorzugt. Besonders bevorzugt ist Platin. Die Beladung beträgt vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% Elektrokatalysator auf dem Träger. Die Katalysatorpartikel sollten eine Größe von etwa 2 bis 10 nm aufweisen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht das wenigstens eine poröse, protonenleitende Polymer aus mindestens einem Stickstoffatome enthaltenden Polymer, dessen Stickstoffatome chemisch an Zentralatomen von mehrbasigen anorganischen Oxosäuren oder deren Derivaten gebunden sind. Unter mehrbasigen anorganischen Oxosäuren (Cotton, Wilkinson, Anorganische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, Deerfeld Beach, Florida, Basel 1982, 4. Auflage, S. 238-239) sollen Säuren mit der allgemeinen Formel  $H_nXO_m$  verstanden werden, bei denen  $n > 1$ ,  $m > 2$  und  $n \geq m$  und X ein anorganisches Zentralatom ist (n und m sind ganze Zahlen). Als Zentralatom kommen Phosphor, Schwefel, Molybdän, Wolfram, Arsen, Antimon, Wismut, Selen, Germanium, Zinn, Blei, Bor, Chrom oder Silizium in Frage. Bevorzugt sind Phosphor, Molybdän, Wolfram und Silizium und besonders bevorzugt ist Phosphor.

Als Derivate der Oxosäuren sind organische Derivate in Form von Alkoxyverbindungen, Estern, Amiden und Säurechloriden bevorzugt. In einer Ausführungsform der Erfindung sind organische Derivate der Oxosäuren Di-(2-

ethylhexyl)phosphorsäureester, Molybdaenyl-acetylacetonat und Tetraethoxysilan besonders bevorzugt.

Das Stickstoffatome enthaltende Polymer ist ausgewählt aus der Gruppe umfassend  
5 Polybenzimidazole, Polypyridine, Polypyrimidine, Polyimidazole, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole, Polyoxadiazole, Polychinoxaline, Polythiadiazole, Poly(tetrazapyrene), oder wobei das Polymer zur Ausbildung von Amidbindungen befähigte reaktive Gruppen in der Seitenkette trägt oder primäre und sekundäre Aminogruppen aufweist sowie eine Kombination von zwei oder mehreren davon oder  
10 mit anderen Polymeren.

Das Stickstoffatome enthaltende Polymer sollte mechanisch und thermisch stabil sein und einen Glasübergang oberhalb 200°C aufweisen.

Die genannten protonenleitenden Polymere, welche kovalent gebundene Einheiten von Oxosäuren enthalten, verfügen per se nicht über ausreichende protonenleitende  
15 Eigenschaften, die für eine Verwendung in Gasdiffusionselektroden ausreichend wäre. Überraschenderweise hat es sich aber gezeigt, dass diese Polymere in hervorragender Weise Dotierungsmittel, wie beispielsweise Phosphorsäure, aufnehmen und fixieren können. Das Dotierungsmittel bleibt dabei nicht nur bei Temperaturen bis mindestens 200°C, sondern auch bei Temperaturen unter 100°C, so stark in den erfindungsgemäß  
20 verwendeten Polymeren fixiert, dass es selbst im An- und Abfahrbereich von Brennstoffzellen nicht aus den Gasdiffusionselektroden ausgetragen wird. Darüber hinaus besitzen die protonenleitenden Polymere eine höhere Hydrophobizität im Vergleich zu konventionellen Polybenzimidazolen, was bedeutet, dass sie das Produktwasser der Brennstoffzelle nicht aufnehmen, wodurch der Austrag von  
25 Phosphorsäure verhindert, bzw. zumindest stark reduziert wird.

Von Vorteil ist, dass das wenigstens eine protonenleitende Polymer in seiner Affinität gegenüber Wasser eingestellt werden kann über Art und Anzahl hydrophiler und hydrophober Gruppen, die man in die Polymeren und/oder in die Derivate der Oxosäuren einführt. Derartige Reaktionen sind dem Fachmann geläufig.

30 Als vorteilhaft hat sich gezeigt, wenn das mindestens eine protonenleitende Polymer und das Zentralatom der Oxosäure beziehungsweise des Oxosäurederivates zu einem Netzwerk vernetzt sind. Die vernetzte Polymerbeschichtung besitzt eine erhöhte

mechanische Stabilität und stabilisiert die damit beschichteten Partikel und die mit diesen Partikeln gebildete Struktur. Weiterhin ist die vernetzte Polymerbeschichtung besonders gut zur Aufnahme von Dotierungsmitteln, wie beispielsweise Phosphorsäure, unter Ausbildung hervorragender protonenleitender Eigenschaften befähigt. Dabei ist  
5 das Netzwerk mindestens zweidimensional ausgebildet, vorzugsweise jedoch dreidimensional, insbesondere bei einem geringen Anteil der Oxosäureeinheiten in Bezug auf das Polymer. Für den Einsatz in den Gasdiffusionselektroden besonders gut geeignete protonenleitende Polymere weisen einen Vernetzungsgrad von mindestens 70 % des Polymers auf, vorzugsweise von mehr als 80%, besonders bevorzugt von mehr  
10 als 90 %.

Es kann vorteilhaft sein, wenn die Partikel des elektrisch leitfähigen Trägermaterials mit verschiedenen porösen, protonenleitenden Polymeren beladen sind. In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung ist der Teil der Partikel des elektrisch leitfähigen Trägermaterials, der einen Elektrokatalysator trägt, mit einem anderen porösen,  
15 protonenleitenden Polymeren beladen als der Teil der Partikel ohne Elektrokatalysator. Die Beschichtung des den Katalysator enthaltenden Trägermaterials besitzt durch das verwendete kovalent gebundene Oxosäurederivat selbst katalytische Aktivität oder unterstützt den Elektrokatalysator in seiner Funktion.

Erfindungsgemäße Gasdiffusionselektroden können in der Katalysatorschicht zusätzlich  
20 Additive enthalten. Zu solchen Additiven zählen beispielsweise Bindemittel wie Perfluorpolymere oder Partikel von strukturfördernden Additiven, wie sphärische Partikel auf Kohlenstoffbasis.

Die Aufgabe der Erfindung wird weiter gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von  
25 Gasdiffusionselektroden mit mehreren gasdurchlässigen, elektrisch leitfähigen Schichten, die mindestens aus einer Gasdiffusionsschicht und einer Katalysatorschicht bestehen, wobei die Katalysatorschicht wenigstens Partikel eines elektrisch leitfähigen Trägermaterials aufweist, und wenigstens ein Teil der Partikel einen Elektrokatalysator trägt und/oder zumindest teilweise mit wenigstens einem porösen, protonenleitenden  
30 Polymeren beladen ist und dieses Polymer bei Temperaturen bis oberhalb des Siedepunktes von Wasser und/oder bis mindestens 200<sup>0</sup>C stabil ist. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die folgenden Schritte durchgeführt:

A) Die Oberfläche von wenigstens dem einen Teil der Partikel des elektrisch leitfähigen Trägermaterials wird zumindest teilweise beladen mit wenigstens dem einen protonenleitenden Polymer. Dazu werden die Partikel in einer Flüssigkeit suspendiert, in welcher das wenigstens eine protonenleitenden Polymer gelöst ist. Die Suspension  
5 wird sukzessive in ein bewegtes Nichtlösemittel für das Polymer eingetragen, wobei eine Phaseninversion ausgelöst wird unter Ausbilden einer porösen Polymerstruktur an der Oberfläche der Partikel des Trägermaterials und von porösen Partikeln aus dem wenigstens einen protonenleitenden Polymer;

B) Bereitstellen mindestens des partikulären, elektrisch leitfähigen Trägermaterials für  
10 die Katalysatorschicht, bei dem wenigstens ein Teil der Partikel einen Elektrokatalysator trägt und/oder zumindest teilweise mit wenigstens dem porösen, protonenleitenden Polymeren gemäß Schritt A) beladen ist;

C) Ausformen der Katalysatorschicht in eine Elektrodenform und

D) Kontaktieren der ausgeformten Katalysatorschicht mit einer der Seiten der  
15 Gasdiffusionsschicht.

Als Flüssigkeiten kommen Mittel in Frage, in denen sich die Polymere lösen. Vorzugsweise werden N-Methylpyrrolidon (NMP), Dimethylformamid (DMF), Dimethylsulfoxid (DMSO), Dimethylacetamid (DMAc) und Gemische davon verwendet. DMAc wird bevorzugt eingesetzt.

20 Die Konzentration des mindestens einen Polymeren in der Suspension liegt im Bereich von 0,05 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 und 1 Gew.-%. Der Gehalt an den Partikeln des elektrisch leitfähigen Trägermaterials in der Suspension wird eingestellt im Bereich von 5 bis 30 Gew.-% und besonders bevorzugt von 10 und 15 Gew.-%. Auf die Menge an elektrisch leitfähigem Trägermaterial in der Suspension kommen somit  
25 zwischen etwa 0,1 und 10 Gew.-% Polymer, besonders bevorzugt im Bereich von 0,5 und 2 Gew.-%. Das Verhältnis zwischen Trägermaterial und Polymer ist abhängig von der gewünschten Polymerschichtdicke, die auf den Partikeln des Trägermaterials erzeugt werden soll. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Suspension darüber hinaus das neutralisierte Derivat einer Oxosäure in einer Konzentration im  
30 Bereich von 0,01 und 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 und 0,3 Gew.-%. Auf die Menge des Polymeren in der Suspension kommen somit zwischen etwa 10 und 400 Gew.-% Oxosäurederivat, besonders bevorzugt im Bereich von 200 und 350 Gew.-%.

Das Verhältnis zwischen Polymer und Oxosäurederivat ist abhängig vom Reaktionsvermögen von Polymer und Oxosäurederivat. In einer weiteren Ausführungsform enthält die Suspension zusätzliche Vernetzermoleküle bzw. einen Katalysator. Die Konzentration der zusätzlichen Vernetzermoleküle beträgt zwischen  
5 etwa 1 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Polymer, besonders bevorzugt ist ein Bereich von 2 bis 5 Gew.-%. Die Konzentration des Katalysators liegt im Bereich von 0,1 und 5 Gew.-% bezogen auf das Polymer, besonders bevorzugt im Bereich von 0,5 und 2 Gew.-%. In einer weiteren Ausführungsform enthält die Suspension porenbildende Additive.

10 Die Suspension wird durch sukzessives Zugeben des elektrisch leitfähigen Trägermaterials und der teilweise im Lösungsmittel gelösten Rezepturbestandteile zur Polymerlösung hergestellt und etwa 30 Minuten vorzugsweise bei Raumtemperatur gerührt.

Als Nichtlösemittel wird vorzugsweise Wasser eingesetzt. Das Nichtlösemittel kann  
15 aber auch Additive enthalten, die Partikelbildung und Porenbildung während des Phaseninversionsprozesses beeinflussen. Beim Eintragen der Suspension in das Nichtlösemittel wird letzteres intensiv gerührt, um eine hohe Verteilung der Suspensionsbestandteile zu erreichen und ein Verkleben der Teilchen zu verhindern. Die Suspension wird vorzugsweise bei Raumtemperatur in das Nichtlösemittel  
20 eingetragen. Vorzugsweise wird das Produkt aus Suspension und Nichtlösemittel etwa eine Stunde bei Temperaturen im Bereich von 50 und 100°C, vorzugsweise 80 und 95°C gerührt. Zur Herstellung eines Pulvers wird dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Trocknungsschritt angeschlossen. Die Trocknung erfolgt mittels eines dem Fachmann geläufigen Verfahrens zur Pulvertrocknung, im einfachsten Fall bei  
25 Temperaturen im Bereich von 50 und 200°C, besonders bevorzugt bei Temperaturen im Bereich von 80 und 150°C über einen Zeitraum von etwa 24 Stunden im Trockenschrank. Die Pulvertrocknung kann aber auch durch Gefriertrocknung erfolgen, um ein besonders feinkörniges Pulver zu erzielen.

Der Durchmesser der Poren in der protonenleitenden Polymerschicht kann im Bereich  
30 von etwa 1nm bis 1µm eingestellt werden, in dem bestimmte Parameter des die Schichten erzeugenden Phaseninversionsprozesses, wie Konzentration des Polymers in der Suspension, Art des verwendeten Oxosäurederivates, Zugabe von Porenbildnern

- und Zusammensetzung des Fällbades verändert werden. Der Anteil der Beladung der Oberfläche der Partikel und die Dicke der Beladung können insbesondere über die Konzentration des protonenleitenden Polymers in der Suspension, aus der die poröse Polymerschicht in dem Phaseninversionsprozeß erzeugt wird, eingestellt werden. Die
- 5 Schichtdicke des Polymers, mit dem die Partikel beladen werden, beträgt weniger als  $1\mu\text{m}$ . Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass bei Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens die mit dem wenigstens einen protonenleitenden Polymer beladenen Partikel nicht verkleben und als separate Partikel erhalten bleiben, wie auch aus REM-Aufnahmen hervorgeht.
- 10 Durch Bereitstellen von mit protonenleitenden Polymeren beschichteten und unbeschichteten Partikeln des elektrisch leitfähigen Trägermaterials kann der Elektrokatalysator derart in der Katalysatorschicht der Gasdiffusionselektrode verteilt werden, dass der Elektrokatalysator zwar protonenleitend mit der Polyelektrolytmembran verbunden wird, jedoch nicht mit dem protonenleitenden
- 15 Polymer so umfassend beschichtet wird, dass er in seiner Funktion beeinträchtigt wird. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden dem bereitgestellten Trägermaterial vor Durchführen von Schritt C) Additive hinzugefügt. Als Additive kommen Bindemittel, wie Perfluorpolymere sowie strukturbildende Additive, wie zusätzliche sphärische Kohlenstoffpartikel oder Porenbildner in Frage.
- 20 Wenn das partikuläre, elektrisch leitfähige Trägermaterial für die Katalysatorschicht als Pulver verwendet wird, kann das Ausformen der Katalysatorschicht in die Elektrodenform vorzugsweise durch Walzen des Pulvers erfolgen. Im Vergleich zur Verwendung von unbeschichtetem elektrisch leitfähigen Trägermaterials ist der Einsatz des erfindungsgemäßen polymerbeschichteten Trägermaterials vorteilhaft, da er zu einer
- 25 deutlichen Verbesserung der mechanischen Stabilität des ausgeformten Elektrodenbandes führt. Wenn das partikuläre, elektrisch leitfähige Trägermaterial für die Katalysatorschicht als Suspension oder Paste verwendet wird, erfolgt das Ausformen der Katalysatorschicht in die Elektrodenform vorzugsweise durch Aufbringen der Suspension oder der Paste auf wenigstens eine Unterlage und
- 30 anschließendes Trocknen. Wiederum ist der Einsatz des erfindungsgemäßen polymerbeschichteten Trägermaterials vorteilhaft, da dieses deutlich besser suspendierbar ist als unbeschichtetes Trägermaterial.

In beiden prinzipiellen Ausführungsformen zum Ausformen der Katalysatorschicht können sowohl die Gasdiffusionsschicht als auch die Membran als Unterlage verwendet werden. Im ersten Fall erfolgt die Kontaktierung der Katalysatorschicht mit der Gasdiffusionsschicht (D) während der Ausformung der Katalysatorschicht. Im zweiten  
5 Fall wird gemäß (D) die auf der Membran befindliche Katalysatorschicht mit der Gasdiffusionslage kontaktiert.

In einer besonderen Ausführungsform kann die ausgeformte Katalysatorschicht allein, oder der Verbund aus Katalysatorschicht und Gasdiffusionsschicht vor der weiteren Verwendung nochmals temperiert werden, um den Verbund zu stabilisieren oder  
10 Porenbildner auszuheizen. Es hat sich bewährt, wenn auf die Seite der Gasdiffusionsschicht, die mit der Katalysatorschicht in Kontakt gebracht wird, eine zusätzliche gasverteilende Mikrostrukturschicht aus elektrisch leitfähigen Partikeln aufgebracht wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden als  
15 protonenleitende Polymere in Schritt (A) solche Polymere eingesetzt, die aus mindestens einem Stickstoffatome enthaltenden Polymer bestehen, deren Stickstoffatome chemisch an Zentralatomen von mehrbasigen anorganischen Oxosäuren oder deren Derivate gebunden sind. In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Reaktion zwischen dem Polymer und der Oxosäure bzw. deren Derivat während des  
20 Ablaufs von Schritt A.

Vorzugsweise werden als Stickstoffatome enthaltende Polymere solche Polymere verwendet, die ausgewählt werden aus der Gruppe umfassend Polybenzimidazol (PBI), Polypyridin, Polypyrimidin, Polyimidazole, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole, Polyoxadiazole, Polychinoxaline, Polythiadiazole, Poly(tetrazapyrene), oder wobei die  
25 Polymere zur Ausbildung von Amidbindungen befähigte reaktive Gruppen in der Seitenkette tragen oder primäre und sekundäre Aminogruppen aufweisen sowie eine Kombination von zwei oder mehreren davon oder mit anderen Polymeren. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Oxosäuren oder deren Derivate verwendet, deren Zentralatom aus Phosphor, Schwefel, Molybdän, Wolfram,  
30 Arsen, Antimon, Wismut, Selen, Germanium, Zinn, Blei, Bor, Chrom und/oder Silizium besteht. Dabei werden als Derivate der Oxosäuren organische Derivate in Form von Alkoxyverbindungen, Estern, Amiden und Säurechloriden bevorzugt. Besonders

bevorzugt werden 2-(Diethylhexyl)phosphorsäureester, Molybdaenyl-acetylacetonat und Tetraethoxysilan verwendet. Der Anteil der organischen Derivate der Oxosäuren wird eingestellt in einem Bereich von 10 bis 400 Gew.-%, besonders bevorzugt in einem Bereich von 200 und 350 Gew.-%, bezogen auf den Gehalt an dem  
5 Stickstoffatome enthaltenden Polymer.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Partikel des Trägermaterials mit einem Polymer aus PBI und 2-(Diethylhexyl)phosphorsäureester beladen. Dabei wird ein PBI ausgewählt, dessen Lösung von 1 Gew.-% in DMAc eine intrinsische Viskosität beziehungsweise Grenzviskosität bei 25°C von 0,90 dl/g oder  
10 höher aufweist. Aus der intrinsischen Viskosität ergibt sich mit Hilfe der Mark-Houwink-Beziehung eine mittlere Molmasse von 60.000 g/mol und höher. Generell wird erfindungsgemäß ein PBI mit Molmassen im Bereich von 35.000 bis 100.000 g/mol verwendet.

Besonders stabile Gasdiffusionselektroden werden erzielt, wenn das mindestens eine  
15 protonenleitende Polymer und das Oxosäurederivat durch Wärmeeinwirkung zu einem Netzwerk vernetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das polymerbeschichtete elektrisch leitende Trägermaterial nach Durchführung des Phaseninversionsprozesses und anschließender Pulvertrocknung bei Temperaturen im Bereich von 100 bis 300°C, bevorzugt im Bereich von 150 bis 250°C etwa 1 Stunde  
20 ausgehärtet, um die Vernetzung des Polymeren mit dem Oxosäurederivat zu vervollständigen. Abhängig vom verwendeten Polymer und Oxosäurederivat sowie der Temperatempertemperatur kann es erforderlich sein, den Temperprozeß auf bis zu etwa 5 Stunden auszudehnen. Die mechanische Stabilität der Polymerbeschichtung auf den Partikeln des elektrisch leitfähigen Trägermaterials kann über die Art des zum Einsatz  
25 kommenden Oxosäurederivates und seine Konzentration beeinflusst werden.

Vorteilhafterweise wird das wenigstens eine protonenleitende Polymer in seiner Affinität gegenüber Wasser über Art und Anzahl hydrophiler und hydrophober Gruppen an den Polymeren und/oder an den Derivaten der Oxosäuren eingestellt.

30 Die Aufgabe der Erfindung wird weiter durch Brennstoffzellen gelöst, die aus mindestens einer Membran-Elektroden-Einheit (MEA) bestehen, welche aus zwei flächigen erfindungsgemäßen Gasdiffusionselektroden und einer sandwichartig

- dazwischen angeordneten Membran zusammengefügt sind sowie aus einem Dotierungsmittel für die Membran. Die erfindungsgemäßen Gasdiffusionselektroden weisen mehrere gasdurchlässige, elektrisch leitfähige Schichten auf, die mindestens aus einer Gasdiffusionsschicht und einer Katalysatorschicht bestehen, wobei die
- 5 Katalysatorschicht wenigstens Partikel eines elektrisch leitfähigen Trägermaterials aufweist, und wenigstens ein Teil der Partikel einen Elektrokatalysator trägt und/oder zumindest teilweise mit wenigstens einem porösen, protonenleitenden Polymeren beladen ist und dieses Polymer bei Temperaturen bis oberhalb des Siedepunktes von Wasser einsetzbar ist und/oder bis mindestens 200<sup>0</sup>C stabil ist.
- 10 Die Gasdiffusionselektroden sind derart mit dem Dotierungsmittel beladen, dass sie ein Dotierungsmittelreservoir für die Membran darstellen, wobei die Membran durch Aufnahme des Dotierungsmittels bei Einwirkung von Druck und Temperatur protonenleitend geworden ist und protonenleitend an die Gasverteilungselektroden angebunden ist. Alternativ ist es auch möglich, die Membranen vor dem
- 15 Zusammenfügen zur MEA direkt mit dem Dotierungsmittel zu tränken. Als Dotierungsmittel wird vorzugsweise Phosphorsäure verwendet. Die Brennstoffzelle kann bei Betriebstemperaturen zwischen Raumtemperatur und bis oberhalb des Siedepunktes von Wasser und/oder bis mindestens 200 °C im Wasserstoff/Luft-Betrieb betrieben werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen
- 20 Brennstoffzellen weisen die Gasdiffusionselektroden und die Polymerelektrolytmembran der MEA das gleiche mindestens eine protonenleitende Polymer auf.

- Die Erfindung soll nun an Hand der Figuren 1 und 2 und der Beispiele 1 bis 8 näher
- 25 beschrieben werden. Dabei zeigen
- Fig. 1 den Verlauf einer Strom-Spannungskurve für eine Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Brennstoffzelle und
- Fig. 2 den Verlauf einer Strom-Spannungskurve für eine weitere Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Brennstoffzelle.

## Beispiel 1

Herstellen von mit wenigstens einem porösen protonenleitenden Polymer beladenen Partikeln eines elektrisch leitfähigen Trägermaterials für die Katalysatorschicht.

- 5 Zu 102,1 ml einer 0,5 Gew.-%igen Lösung von PBI in DMAc werden unter Rühren nacheinander hinzugefügt: 10 g einer 0,2 Gew.-%igen Lösung von 1,4-Butandiol diglycidylether in DMAc und 10,1 g einer 1 Gew.-%igen Lösung von Di-(2-ethylhexyl)phosphorsäureester in DMAc. In diese Lösung werden unter Rühren 250 g einer 50 Gew.-%igen Suspension (Aufschlammung) an Katalysatorruß in DMAc
- 10 eingetragen. Der Katalysatorruß besteht aus Shawinigan Black der Firma Cabot-SMP beladen mit 20% Platin. Diese Suspension wird ca. 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend unter kräftigem Rühren in 3 Liter destilliertes Wasser eingetropft. Nach Abschluß des Phaseninversionsprozesses wird die entstehende Suspension (Aufschlammung), wiederum unter Rühren, für ca. 1 Stunde auf 100°C erhitzt, dann
- 15 gerührt auf ca. 50°C abgekühlt und filtriert. Das Filtrat wird bei 100°C über Nacht im Trockenschrank getrocknet und anschließend durch ein Sieb mit 50 µm Maschengröße gegeben. Die nunmehr mit einem porösen PBI beschichteten Partikel werden bei 200°C für eine Stunde im Trockenschrank unter Inertgasatmosphäre getempert.

## 20 Beispiel 2

Herstellen von mit wenigstens einem porösen protonenleitenden Polymer beladenen Partikeln eines elektrisch leitfähigen Trägermaterials für die Katalysatorschicht.

- Zu 102,1 ml einer 0,5 Gew.-%igen Lösung von PBI in DMAc werden unter Rühren
- 25 nacheinander zugefügt: 10 g einer 0,2 Gew.-%igen Lösung von 1,4-Butandiol diglycidylether in DMAc und 10,1 g einer 1 Gew.-%igen Lösung von Di-(2-ethylhexyl)phosphorsäureester in DMAc. In diese Lösung werden unter Rühren 250 g einer 50 Gew.-%igen Suspension (Aufschlammung) an Vulcan XC 72 der Firma More Energy (Ruß) in DMAc eingetragen. Diese Suspension wird ca. 30 Minuten bei
- 30 Raumtemperatur gerührt und anschließend unter kräftigem Rühren in 3 Liter destilliertes Wasser eingetropft. Nach Abschluß des Phaseninversionsprozesses wird die entstehende Suspension (Aufschlammung), wiederum unter Rühren, für ca. 1 Stunde auf 100°C erhitzt, dann gerührt auf ca. 50°C abgekühlt und filtriert. Das Filtrat wird bei

100°C über Nacht im Trockenschrank getrocknet und anschließend durch ein Sieb mit 50 µm Maschengröße gegeben. Der nunmehr mit einem porösen PBI beschichtete Ruß wird bei 200°C für eine Stunde im Trockenschrank unter Inertgasatmosphäre getempert.

5

### Beispiel 3

10 Herstellen von Gasdiffusionselektroden mit einem nach Beispiel 1 gewonnen elektrisch leitfähigen Trägermaterial durch ein Suspensionsverfahren.

4,3 g des nach Beispiel 1 hergestellten polymerbeschichteten Trägermaterials werden in 62,6 g DMAc mit Hilfe einer Rührvorrichtung vom Typ UltraTurrax (IKA) 20 Minuten suspendiert. In diese Suspension werden 1,6 g einer 62 Gew.-%igen Suspension an PTFE-Partikeln (Dyneon TF 5235 PTFE) in DMAc gegeben und wiederum mit Hilfe des UltraTurrax (IKA) wiederum 20 Minuten suspendiert. Die fertige Suspension wird mittels eines Airbrushs auf eine 250 µm dicke Gasdiffusionsschicht vom Typ FC X0026 der Firma Freudenberg gesprüht. Die mit der Katalysatorschicht beschichtete Gasdiffusionsschicht wird bei 120°C im N<sub>2</sub>-Strom 30 Minuten lang getrocknet. Die fertige Gasdiffusionselektrode hat eine Gesamtdicke von 420 µm und einen Platinanteil von 2,8 mg/cm<sup>2</sup>.

### Beispiel 4

25 Herstellen von Gasdiffusionselektroden mit einem nach Beispiel 2 gewonnen elektrisch leitfähigen Trägermaterial durch ein Suspensionsverfahren.

2,5 g des nach Beispiel 2 hergestellten polymerbeschichteten Trägermaterials aus Ruß werden zusammen mit 5 g eines elektrisch leitfähigen Trägermaterials bestehend aus Shawinigan Black der Firma Cabot-SMP beladen mit 30 Gew.-% Platin mittels einer Rührvorrichtung des Typs UltraTurrax (IKA) in 63,8 g DMAc suspendiert. In diese Suspension werden 2,1 g einer 62 Gew.-%igen PTFE-Suspension (Dyneon TF 5235 PTFE) in DMAc gegeben und wiederum mit Hilfe des UltraTurrax (IKA) suspendiert. Die fertige Suspension wird mittels eines Airbrushs auf eine 250 µm dicke

30

Gasdiffusionsschicht vom Typ FC X0026 der Firma Freudenberg gesprüht. Die mit der Katalysatorschicht beschichtete Gasdiffusionsschicht wird bei 120°C im N<sub>2</sub>-Strom 30 Minuten lang getrocknet. Die fertige Gasdiffusionselektrode hat eine Gesamtdicke von 520 µm und einen Platinanteil von 1,3 mg/cm<sup>2</sup>.

5

#### Beispiel 5

Herstellen von Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) mit den Gasdiffusionselektroden aus Beispiel 3

- 10 Für die Herstellung einer MEA werden aus den Gasdiffusionselektroden nach Beispiel 3 zwei 10 cm<sup>2</sup> große quadratische Stücke gestanzt und mit 13 mg konzentrierter Phosphorsäure imprägniert. Die beiden mit Phosphorsäure imprägnierten Gasdiffusionselektroden werden über ihre Katalysatorschicht mittig auf ein 56,25 cm<sup>2</sup> großes quadratisches Stück einer 35 µm dicken Polymerelektrolytmembran aus PBI  
15 aufgebracht. Der Membran-Elektroden-Sandwich wird über 2 Stunden bei 160°C mit einer Anpresskraft von 3 kN zu einer MEA verpresst. Die erhaltene MEA ist in Brennstoffzellen einbaufähig.

#### Beispiel 6

- 20 Herstellen von Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) mit den Gasdiffusionselektroden aus Beispiel 4

- Für die Herstellung einer MEA werden aus den Gasdiffusionselektroden nach Beispiel 4 zwei 10 cm<sup>2</sup> große quadratische Stücke gestanzt und mit 17 mg konzentrierter  
25 Phosphorsäure imprägniert. Die mit Phosphorsäure imprägnierten Gasdiffusionselektroden werden über ihre Katalysatorschicht mittig auf ein 56,25 cm<sup>2</sup> großes quadratisches Stück einer 35 µm dicken Polyelektrolytmembran aus PBI aufgebracht. Der Membran-Elektroden-Sandwich wird über 2 Stunden bei 160°C mit einer Anpresskraft von 3 kN zu einer MEA verpresst. Die erhaltene MEA ist in  
30 Brennstoffzellen einbaufähig.

## Beispiel 7

Bestimmen der Leistungsparameter einer Brennstoffzelle mit einer nach Beispiel 5 hergestellten MEA.

- 5 Die nach Beispiel 5 hergestellte MEA wird in eine Testbrennstoffzelle der Firma Fuel Cell Technology, Inc. eingebaut und mit einem Anpressdruck von 15 bar verschlossen. In Abb. 1 ist der Verlauf einer Strom-Spannungskurve für die Brennstoffzelle bei einer Betriebstemperatur von 160°C aufgezeigt. Der Gasfluss für H<sub>2</sub> betrug 180 sml/min und für Luft 580 sml/min. Es wurden unbefeuchtete Gase verwendet. Die
- 10 Leistungsparameter wurden an einem FCATS Advanced Screener der Firma Hydrogenics, Inc. ermittelt. Als maximale Leistung bei 4 bar absolut wurde 0,25 W/cm<sup>2</sup> bei einer Stromdichte von 0,6 A/cm<sup>2</sup> gemessen. Die Zellimpedanz betrug 0,5 Ωcm<sup>2</sup>.

## Beispiel 8

- 15 Bestimmen der Leistungsparameter einer Brennstoffzelle mit einer nach Beispiel 6 hergestellten MEA.

Die nach Beispiel 6 hergestellte MEA wird in eine Testbrennstoffzelle der Firma Fuel Cell Technology, Inc. eingebaut und mit einem Anpressdruck von 15 bar verschlossen.

20

- In Abb. 2 ist der Verlauf einer Strom-Spannungskurve für die Brennstoffzelle bei einer Arbeitstemperatur von 160°C aufgezeigt. Der Gasfluss für H<sub>2</sub> betrug 180 sml/min und für Luft 580 sml/min. Es wurden unbefeuchtete Gase verwendet. Die Leistungsparameter wurden an einem FCATS Advanced Screener der Firma
- 25 Hydrogenics, Inc. ermittelt. Als maximale Leistung bei 4 bar absolut wurden 0,39 W/cm<sup>2</sup> bei einer Stromdichte von 0,95 A/cm<sup>2</sup> gemessen. Die Zellimpedanz betrug 0,3 Ωcm<sup>2</sup>.

30

**Patentansprüche**

1. Gasdiffusionselektroden mit mehreren gasdurchlässigen, elektrisch leitfähigen Schichten, die mindestens aus einer Gasdiffusionsschicht und einer  
5 Katalysatorschicht bestehen, wobei die Katalysatorschicht wenigstens Partikel eines elektrisch leitfähigen Trägermaterials aufweist, und wenigstens ein Teil der Partikel einen Elektrokatalysator trägt und/oder zumindest teilweise mit wenigstens einem porösen, protonenleitenden Polymeren beladen ist und dieses protonenleitende Polymer bei Temperaturen bis oberhalb des Siedepunktes von  
10 Wasser einsetzbar ist.
2. Gasdiffusionselektroden nach Anspruch 1, wobei die Katalysatorschicht poröse Partikel aus mindestens dem einen protonenleitenden Polymeren aufweist.
- 15 3. Gasdiffusionselektroden nach Anspruch 1, wobei zwischen der Katalysatorschicht und der Gasdiffusionsschicht eine zusätzliche gasverteilende Mikrostrukturschicht aus elektrisch leitfähigen Partikeln eingebracht ist.
4. Gasdiffusionselektroden nach Anspruch 3, wobei die elektrisch leitfähigen  
20 Partikel aus Ruß bestehen.
5. Gasdiffusionselektroden nach Anspruch 1, wobei die Gasdiffusionsschicht aus Kohlenstoff besteht.
- 25 6. Gasdiffusionselektroden nach Anspruch 5, wobei die Gasdiffusionsschicht die Form eines Papiers, Vlieses, Gitters, Gewirkes oder Gewebes besitzt.
7. Gasdiffusionselektroden nach Anspruch 1, wobei das elektrisch leitfähige  
Trägermaterial der Katalysatorschicht ausgewählt ist aus der Gruppe der  
30 Metalle, Metalloxide, Metallcarbide, Kohlenstoffe oder aus Gemischen daraus.

8. Gasdiffusionselektroden nach Anspruch 7, wobei Ruß unter den Kohlenstoffen ausgewählt ist.
- 5 9. Gasdiffusionselektroden nach Anspruch 1, wobei der Elektrokatalysator ausgewählt ist aus der Gruppe von Metallen und Metallegierungen.
10. Gasdiffusionselektroden nach Anspruch 9, wobei die Metalle ausgewählt sind aus der 8. Nebengruppe im Periodensystem der Elemente.
- 10 11. Gasdiffusionselektroden nach Anspruch 10, wobei die Metalle Platin und/oder Ruthenium sind.
12. Gasdiffusionselektroden nach Anspruch 1, wobei das wenigstens eine poröse, protonenleitende Polymer aus mindestens einem Stickstoffatome enthaltenden  
15 Polymer besteht, dessen Stickstoffatome chemisch an Zentralatomen von mehrbasigen anorganischen Oxosäuren oder deren Derivaten gebunden sind.
13. Gasdiffusionselektroden nach Anspruch 12, wobei das Stickstoffatome enthaltende Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend  
20 Polybenzimidazole, Polypyridine, Polypyrimidine, Polyimidazole, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole, Polyoxadiazole, Polychinoxaline, Polythiadiazole, Poly(tetrazapyrene), oder wobei das Polymer zur Ausbildung von Amidbindungen befähigte reaktive Gruppen in der Seitenkette trägt oder primäre und sekundäre Aminogruppen aufweist sowie eine Kombination von  
25 zwei oder mehreren davon oder mit anderen Polymeren.
14. Gasdiffusionselektroden nach Anspruch 13, wobei das Zentralatom der Oxosäuren oder deren Derivate Phosphor, Schwefel, Molybdän, Wolfram, Arsen, Antimon, Wismut, Selen, Germanium, Zinn, Blei, Bor, Chrom und/oder  
30 Silizium ist.

15. Gasdiffusionselektroden nach Anspruch 14, wobei die Derivate der Oxosäuren organische Derivate in Form von Alkoxyverbindungen, Estern, Amiden und Säurechloriden sind.
- 5 16. Gasdiffusionselektroden nach Anspruch 15, wobei die organischen Derivate der Oxosäuren 2-(Diethylhexyl)phosphat, Molybdaenyl-acetylacetonat und Tetraethoxysilan sind.
- 10 17. Gasdiffusionselektroden nach einem der Ansprüche 12 bis 16, wobei das mindestens eine protonenleitende Polymer und das Oxosäurederivat zu einem Netzwerk vernetzt sind.
- 15 18. Gasdiffusionselektroden nach Anspruch 1, wobei das wenigstens eine poröse, protonenleitende Polymer mit anorganischen Säuren dotierbar ist.
19. Gasdiffusionselektroden nach Anspruch 18, wobei das Dotierungsmittel Phosphorsäure ist.
- 20 20. Gasdiffusionselektrode nach einem der Ansprüche 1 und 12 bis 19, wobei das wenigstens eine protonenleitende Polymer eine einstellbare Affinität gegenüber Wasser aufweist, die über Art und Anzahl einführbarer hydrophiler und hydrophober Gruppen an den Polymeren und/oder an den Derivaten der Oxosäuren realisierbar ist.
- 25 21. Gasdiffusionselektrode nach Anspruch 1, wobei die Partikel des elektrisch leitfähigen Trägermaterials mit verschiedenen porösen, protonenleitenden Polymeren beladen sind.
- 30 22. Gasdiffusionselektrode nach Anspruch 1, wobei der Teil der Partikel des elektrisch leitfähigen Trägermaterials, der einen Elektrokatalysator trägt, mit einem anderen porösen, protonenleitenden Polymeren beladen ist als der Teil der Partikel ohne Elektrokatalysator.

23. Gasdiffusionselektrode nach Anspruch 22, wobei die Partikel des elektrisch leitfähigen Trägermaterials mit mindestens einem porösen, protonenleitenden Polymeren beladen sind, welches selbst katalytisch aktiv ist oder die katalytische Aktivität des Elektrokatalysators erhöht.
24. Gasdiffusionselektrode nach Anspruch 22, wobei das katalytisch aktive Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe der Stickstoffatome enthaltenden Polymere, deren Stickstoffatome chemisch an Zentralatomen von mehrbasigen anorganischen Oxosäuren oder deren Derivaten gebunden sind.
25. Gasdiffusionselektroden nach Anspruch 1, wobei die Katalysatorschicht Additive enthält.
26. Gasdiffusionselektroden Anspruch 25, wobei die Additive ein Bindemittel oder sphärische Partikel auf Kohlenstoffbasis sind.
27. Verfahren zur Herstellung von Gasdiffusionselektroden mit mehreren gasdurchlässigen, elektrisch leitfähigen Schichten, die mindestens aus einer Gasdiffusionsschicht und einer Katalysatorschicht bestehen, wobei die Katalysatorschicht wenigstens Partikel eines elektrisch leitfähigen Trägermaterials aufweist, und wenigstens ein Teil der Partikel einen Elektrokatalysator trägt und/oder zumindest teilweise mit wenigstens einem porösen, protonenleitenden Polymeren beladen ist und dieses Polymer bei Temperaturen bis oberhalb des Siedepunktes von Wasser einsetzbar ist, wobei folgende Schritte durchgeführt werden:
- A) zumindest teilweises Beladen der Oberfläche von wenigstens dem einen Teil der Partikel des elektrisch leitfähigen Trägermaterials mit wenigstens dem einen protonenleitenden Polymer, indem die Partikel in einer Flüssigkeit suspendiert werden, in welcher das wenigstens eine protonenleitende Polymer gelöst ist und sukzessives Eintragen der Suspension in ein bewegtes Nichtlösemittel für das Polymer zum Auslösen einer Phaseninversion unter Ausbilden einer porösen

Polymerstruktur an der Oberfläche der Partikel des Trägermaterials und von porösen Partikeln aus dem wenigstens einen protonenleitenden Polymer,

5 B) Bereitstellen mindestens des partikulären, elektrisch leitfähigen Trägermaterials für die Katalysatorschicht, bei dem wenigstens ein Teil der Partikel einen Elektrokatalysator trägt und/oder zumindest teilweise mit wenigstens dem porösen, protonenleitenden Polymeren gemäß Schritt A) beladen ist,

C) Ausformen der Katalysatorschicht in eine Elektrodenform und

10 D) Kontaktieren der ausgeformten Katalysatorschicht mit einer der Seiten der Gasdiffusionsschicht.

28. Verfahren nach Anspruch 27, wobei dem bereitgestellten Trägermaterial vor Durchführen von Schritt C) Additive hinzugefügt werden.

15 29. Verfahren nach Anspruch 28, wobei als Additive ein Bindemittel oder sphärische Partikel auf Kohlenstoffbasis hinzugefügt werden.

20 30. Verfahren nach Anspruch 27, wobei auf die Seite der Gasdiffusionsschicht, die mit der Katalysatorschicht in Kontakt gebracht werden wird, eine zusätzliche gasverteilende Mikrostrukturschicht aus elektrisch leitfähigen Partikeln aufgebracht wird.

25 31. Verfahren nach Anspruch 27, wobei vor dem Kontaktieren der Katalysatorschicht mit der einen Seite der Gasdiffusionsschicht die ausgeformte Katalysatorschicht zunächst auf wenigstens eine der Seiten einer Polymerelektrolytmembran aufgebracht wird.

30 32. Verfahren nach Anspruch 27, wobei das partikuläre, elektrisch leitfähige Trägermaterial für die Katalysatorschicht als Pulver bereitgestellt wird und das Ausformen der Katalysatorschicht in die Elektrodenform durch Walzen des Pulvers erfolgt.

33. Verfahren nach Anspruch 27 und 31, wobei das partikuläre, elektrisch leitfähige Trägermaterial für die Katalysatorschicht als Suspension oder Paste bereitgestellt wird und das Ausformen der Katalysatorschicht in die Elektrodenform durch Aufbringen der Suspension oder der Paste auf wenigstens  
5 eine Unterlage und anschließendem Trocknen erfolgt.
34. Verfahren nach Anspruch 33, wobei als Unterlage die Gasdiffusionsschicht oder eine Polymerelektrolytmembran verwendet wird.
- 10 35. Verfahren nach Anspruch 27, wobei als protonenleitende Polymere solche Polymere ausgewählt werden, die aus mindestens einem Stickstoffatome enthaltenden Polymer bestehen, deren Stickstoffatome chemisch an Zentralatome von mehrbasigen anorganischen Oxosäuren oder deren Derivaten gebunden sind.
- 15 36. Verfahren nach Anspruch 35, wobei als Stickstoffatome enthaltende Polymere solche Polymere verwendet werden, die ausgewählt werden aus der Gruppe umfassend Polybenzimidazol, Polypyridin, Polypyrimidin, Polyimidazole, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole, Polyoxadiazole, Polychinoxaline,  
20 Polythiadiazole, Poly(tetrazapyrene), oder wobei die Polymere zur Ausbildung von Amidbindungen befähigte reaktive Gruppen in der Seitenkette tragen oder primäre und sekundäre Aminogruppen aufweisen sowie eine Kombination von zwei oder mehreren davon oder mit anderen Polymeren.
- 25 37. Verfahren nach Anspruch 35, wobei Oxosäuren oder deren Derivate verwendet werden, deren Zentralatom aus Phosphor, Schwefel, Molybdän, Wolfram, Arsen, Antimon, Wismut, Selen, Germanium, Zinn, Blei, Bor, Chrom und/oder Silizium besteht.
- 30 38. Verfahren nach Anspruch 36, wobei als Derivate der Oxosäuren organische Derivate in Form von Alkoxyverbindungen, Estern, Amiden und Säurechloriden verwendet werden.

39. Verfahren nach Anspruch 38, wobei als organische Derivate der Oxosäuren 2-(Diethylhexyl)phosphat, Molybdaenyl-acetylacetonat und Tetraethoxysilan verwendet werden.
- 5
40. Verfahren nach einen der Ansprüche 35 bis 39, wobei das mindestens eine protonenleitende Polymer und das Oxosäurederivat durch Wärmeeinwirkung zu einem Netzwerk vernetzt werden.
- 10
41. Verfahren nach den Ansprüchen 27 bis 41, wobei das wenigstens eine protonenleitende Polymer in seiner Affinität gegenüber Wasser über Art und Anzahl hydrophiler und hydrophober Gruppen an den Polymeren und/oder an den Derivaten der Oxosäuren eingestellt wird.
- 15
42. Brennstoffzellen für den Betrieb bei Temperaturen bis mindestens 200<sup>0</sup>C mit mindestens einer Membran-Elektroden-Einheit aus zwei Gasverteilungselektroden und einer sandwichartig dazwischen angeordneten Polymerelektrolytmembran, wobei die Gasverteilungselektroden mehrere gasdurchlässige, elektrisch leitfähige Schichten aufweisen, die mindestens aus
- 20
- einer Gasdiffusionsschicht und einer Katalysatorschicht bestehen, wobei die Katalysatorschicht wenigstens Partikel eines elektrisch leitfähigen Trägermaterials aufweist, und wenigstens ein Teil der Partikel einen Elektrokatalysator trägt und/oder zumindest teilweise mit wenigstens einem
- 25
- porösen, protonenleitenden Polymeren beladen ist und dieses Polymer bei Temperaturen bis oberhalb des Siedepunktes von Wasser einsetzbar ist.
43. Brennstoffzellen nach Anspruch 42, wobei die Gasdiffusionselektroden und die Polymerelektrolytmembranen der Membran-Elektroden-Einheiten das gleiche mindestens eine protonenleitende Polymer aufweisen.

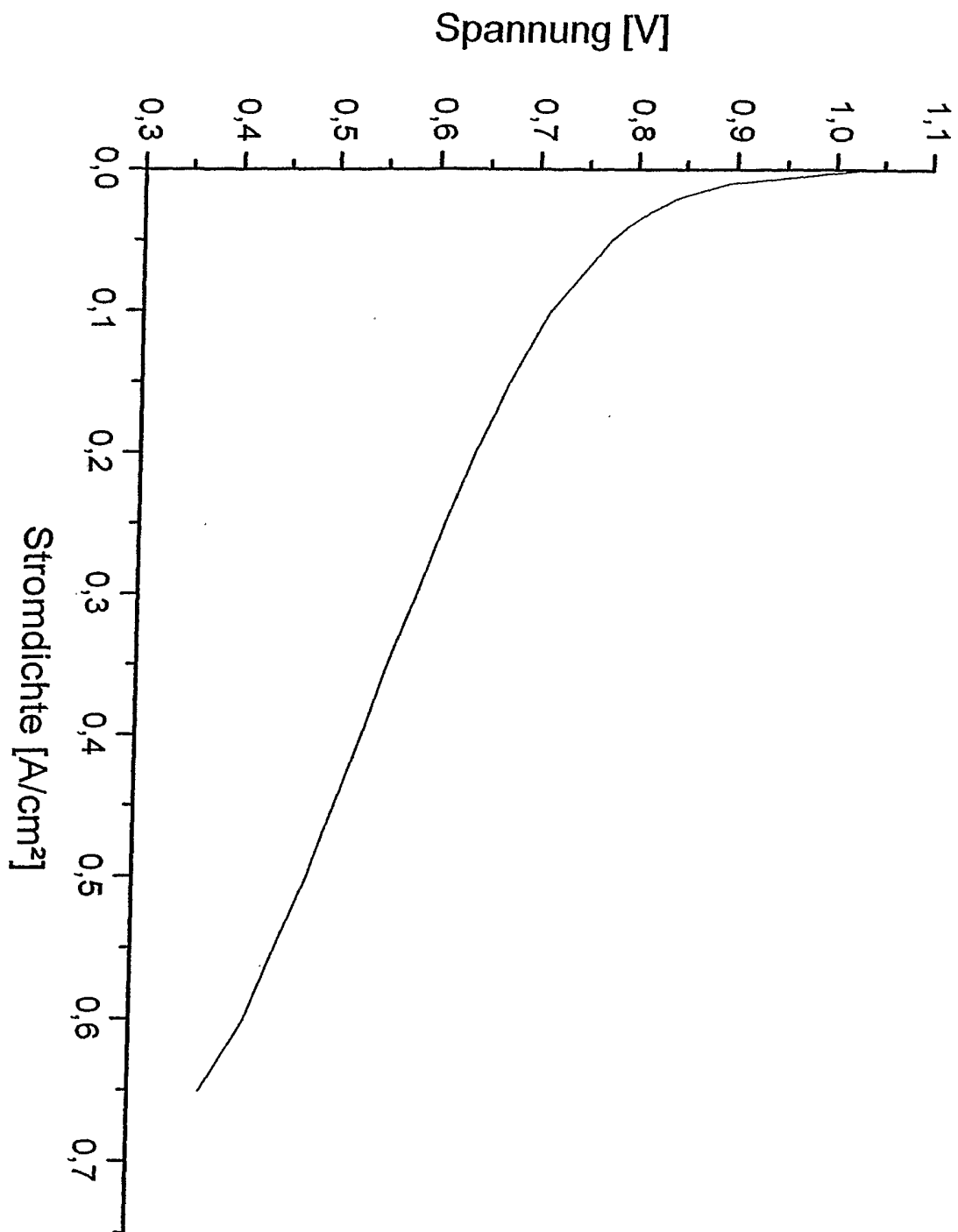
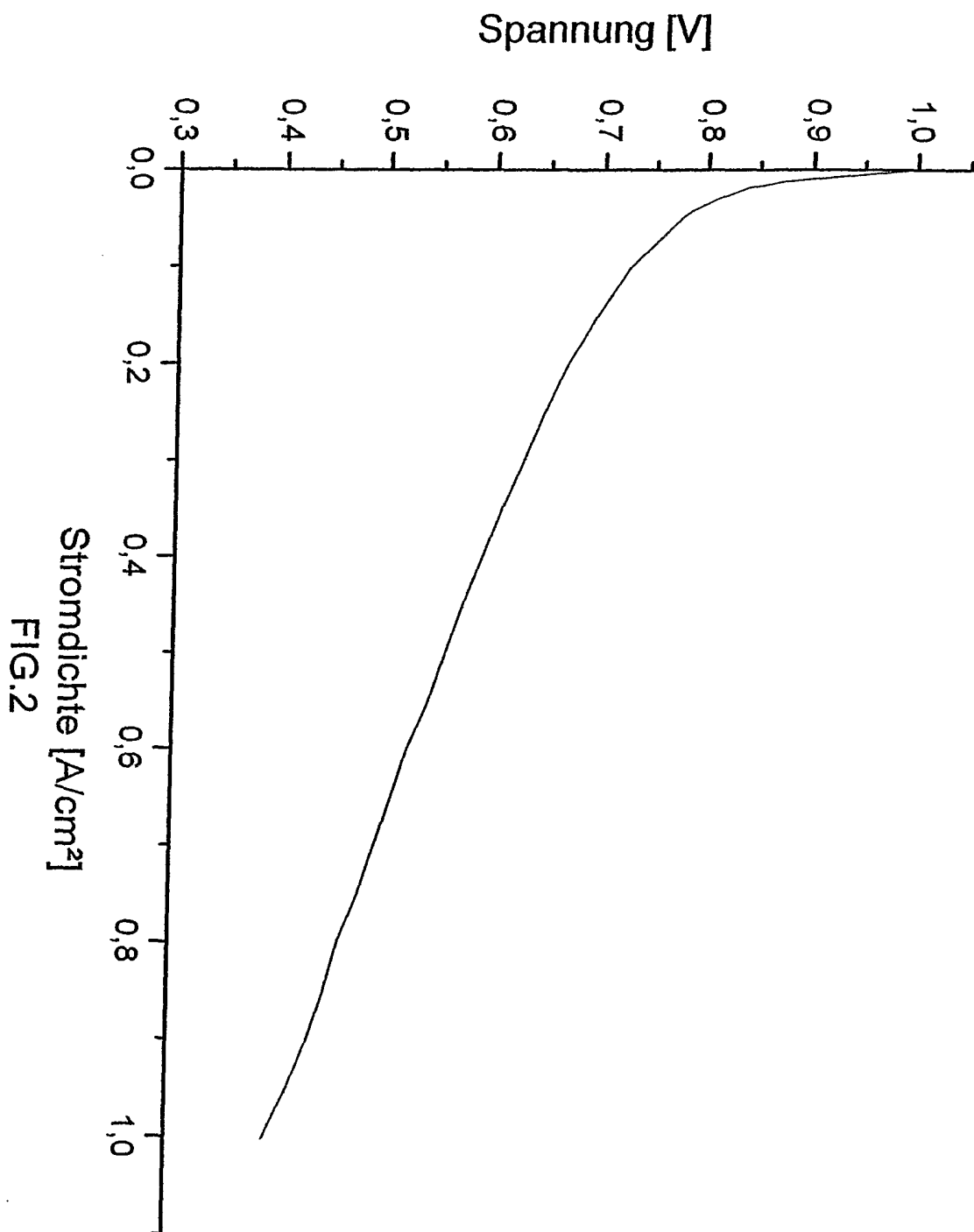


FIG. 1



Stromdichte [A/cm²]  
FIG.2

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International Application No  
PCT/EP2005/007163

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 H01M4/86 H01M4/88

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**  
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)  
 EPO-Internal, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2002/019308 A1 (HITOMI SHUJI ET AL) 14 February 2002 (2002-02-14) page 1, paragraphs 5,9,10 - page 2, paragraphs 16,23 page 3, paragraph 56 - page 4, paragraph 58	1-43
X	WO 01/18894 A (DANISH POWER SYSTEMS APS; BJERRUM, NIELS, JANNIKSEN; LI, QINGFENG; HJU) 15 March 2001 (2001-03-15) page 15, line 15 - page 17, line 20; figures 12,12a,12b	1-26,42, 43
X	EP 1 320 140 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD) 18 June 2003 (2003-06-18) page 6, lines 42,43 - page 10, lines 48-52	1-26,42, 43
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.  Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
*E* earlier document but published on or after the international filing date	*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	* & * document member of the same patent family
*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  21 September 2005	Date of mailing of the international search report  28/09/2005
--	--

Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Boussard, N
--	---------------------------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2005/007163

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 876 115 A (RAISTRICK ET AL) 24 October 1989 (1989-10-24) cited in the application column 2, line 63 - column 3, line 4 column 4, lines 27-68 -----	1-26, 42, 43

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/007163

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2002019308 A1	14-02-2002	DE 10112585 A1	31-10-2001
WO 0118894 A	15-03-2001	AU 6984500 A EP 1222707 A2	10-04-2001 17-07-2002
EP 1320140 A	18-06-2003	CN 1447992 A WO 0215303 A1 US 2003175579 A1	08-10-2003 21-02-2002 18-09-2003
US 4876115 A	24-10-1989	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2005/007163

<b>A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 H01M4/86 H01M4/88		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 H01M		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, PAJ, INSPEC, COMPENDEX		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	US 2002/019308 A1 (HITOMI SHUJI ET AL) 14. Februar 2002 (2002-02-14) Seite 1, Absätze 5,9,10 - Seite 2, Absätze 16,23 Seite 3, Absatz 56 - Seite 4, Absatz 58 -----	1-43
X	WO 01/18894 A (DANISH POWER SYSTEMS APS; BJERRUM, NIELS, JANNIKSEN; LI, QINGFENG; HJU) 15. März 2001 (2001-03-15) Seite 15, Zeile 15 - Seite 17, Zeile 20; Abbildungen 12,12a,12b -----	1-26,42, 43
X	EP 1 320 140 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD) 18. Juni 2003 (2003-06-18) Seite 6, Zeilen 42,43 - Seite 10, Zeilen 48-52 -----	1-26,42, 43
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
<sup>o</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :		
<ul style="list-style-type: none"> <li>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</li> <li>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</li> <li>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</li> <li>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</li> <li>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</li> <li>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</li> <li>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</li> <li>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</li> <li>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</li> </ul>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 21. September 2005		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 28/09/2005
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Bousard, N

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/007163

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 876 115 A (RAISTRICK ET AL) 24. Oktober 1989 (1989-10-24) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 63 - Spalte 3, Zeile 4 Spalte 4, Zeilen 27-68 -----	1-26,42, 43

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/007163

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2002019308 A1	14-02-2002	DE 10112585 A1	31-10-2001
WO 0118894 A	15-03-2001	AU 6984500 A EP 1222707 A2	10-04-2001 17-07-2002
EP 1320140 A	18-06-2003	CN 1447992 A WO 0215303 A1 US 2003175579 A1	08-10-2003 21-02-2002 18-09-2003
US 4876115 A	24-10-1989	KEINE	