

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Membranelektrodenanordnung mit einer Gasdiffusionselektrode, umfassend die Schritte der Bereitstellung einer ersten Gasdiffusionselektrode mit einer ersten Gasdiffusionslage und einer ersten Elektrode, der Bereitstellung einer zweiten Gasdiffusionselektrode mit einer zweiten Gasdiffusionslage und einer zweiten Elektrode, des Aufbringens einer ersten Ionomerlage auf die erste Gasdiffusionselektrode mit einer ersten Lagendicke, des Aufbringens einer zweiten Ionomerlage auf die zweite Gasdiffusionselektrode mit einer zweiten Lagendicke, sowie des Verbindens der ersten Gasdiffusionselektrode und der zweiten Gasdiffusionselektrode zur Kontaktierung der ersten Ionomerlage und der zweiten Ionomerlage. Die Erfindung betrifft weiterhin eine Membranelektrodenanordnung sowie eine Brennstoffzelle.

[0002] Brennstoffzellensysteme, wie sie beispielsweise zum Betrieb von Kraftfahrzeugen eingesetzt werden, sind wegen der damit verbundenen Leistungsanforderung aus einer Mehrzahl von Brennstoffzellen aufgebaut, die in einem Brennstoffzellenstapel zusammengefasst sind. Jede einzelne Brennstoffzelle umfasst eine Membranelektrodenanordnung gebildet aus einer protonenleitenden Membran, auf deren einer Seite die Anode und auf deren anderer Seite die Kathode ausgebildet ist, wobei die Elektroden auf die Membran gegossen oder gesprüht oder mittels eines Kalanderprozesses heiß verpresst werden, um einen innigen Kontakt zu erzielen. Den Elektroden werden Reaktantengase zugeführt, nämlich anodenseitig insbesondere Wasserstoff und kathodenseitig Sauerstoff bzw. ein sauerstoffhaltiges Gas, insbesondere Luft. Bei der elektrochemischen Reaktion reagiert der Wasserstoff mit dem Sauerstoff der Luft unter Bildung von Wasser.

[0003] Für eine effiziente Umsetzung der Reaktionsgase ist es erforderlich, dass sowohl anodenseitig als auch kathodenseitig eine gleichmäßige Verteilung vorliegt. Es werden daher in vielen Fällen entsprechende Strukturen in den Strömungsfeldern von Bipolarplatten ausgebildet. An die Bipolarplatte angelehnt ist eine Gasdiffusionslage, um eine noch gleichmäßigere Verteilung der Prozessgase an die Elektroden herbei zu führen, wozu die Gasdiffusionslage auf der der Membran zugewandten Seite mit einer mikroporösen Schicht, mithin mit einer Mikroporösen Lage beschichtet ist.

[0004] Die elektrische Kontaktierung zwischen den Elektroden auf der Membran und den Gasdiffusionslagen ist stark abhängig von der Ebenheit der Kontaktflächen und vom Anpressdruck. Wegen der Vielzahl in einem Brennstoffzellenstapel zusammengefasster Brennstoffzellen ist eine individuelle Steue-

rung des Anpressdruckes nicht möglich, so dass große Unterschiede in den elektrischen Übergangswiderständen vorliegen, die zu Leistungseinbußen führen.

[0005] Bei einer weiteren bekannten Variante sind die Elektroden nicht auf der Membran angebracht, sondern zur Bildung von Gasdiffusionselektroden direkt den Gasdiffusionslagen zugeordnet.

[0006] Bei der Variante mit den Gasdiffusionselektroden liegt eine Trennebene zwischen der Membran und den Elektroden. Die für eine gute Kontaktierung erforderlichen Temperaturen und Drücke würden zu einer Zerstörung der dünnen Membran führen, so dass durch die beeinträchtigte Kontaktierung die Leitung der Ionen von den Elektroden in das Ionomer der Membran behindert ist, was gleichfalls zu Leistungseinbußen führt.

[0007] In der US 2009/0053583 A1 wird vorgeschlagen, bei der Fertigung einer Membranelektrodenanordnung mit einer Gasdiffusionselektrode zunächst im feuchten Zustand der Katalysatorschicht der Elektrode einen Transferfilm aufzubringen und die so geschaffene Struktur zu trocknen. Anschließend wird der Transferfilm wieder entfernt, wobei dann eine glatte Oberfläche zur Verfügung steht mit Spitzen kleiner als 25 Mikrometer. Nachfolgend wird in konventioneller Weise die Membran mit den Gasdiffusionselektroden verbunden. Die US 2018/0053958 A1 offenbart, zur Optimierung der Membranelektrodenanordnung zwischen der Gasdiffusionslage und der Membran mehrere Katalysatorschichten vorzusehen, die sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung unterscheiden. In der US 2014/0272663 A1 wird zur Stabilisierung einer katalysatorbeschichteten Membran („catalyst coated membrane“: CCM) vorgeschlagen, die Anodenkatalysatorschicht mit Querverbindungen zu versehen, während die Kathodenkatalysatorschicht nicht modifiziert wird.

[0008] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren anzugeben, mit dem eine verbesserte elektrische Kontaktierung der Kontaktflächen erreicht ist. Aufgabe ist weiterhin, eine verbesserte Membranelektrodenanordnung und eine verbesserte Brennstoffzelle bereit zu stellen.

[0009] Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1, durch eine Membranelektrodenanordnung mit den Merkmalen des Anspruchs 9 und durch eine Brennstoffzelle mit den Merkmalen des Anspruchs 10 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen mit zweckmäßigen Weiterbildungen der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben.

[0010] Bei dem eingangs geschilderten erfindungsgemäßen Verfahren liegt anfängliche keine aus ei-

nem Ionomer gebildete Membran vor, die mit den weiteren Bestandteilen einer Membranelektrodenanordnung verbunden wird und die aufgrund ihrer geringen Dicke von weniger als 50 Mikrometer und der damit verbundenen geringen mechanischen Stabilität nur schwierig verarbeitet werden kann. Vielmehr wird das für die Membran erforderliche Material, nämlich ein Ionomer, in Ionomerlagen auf die Gasdiffusionselektroden aufgebracht und anschließend verbunden wobei in der Trennebene an den Kontaktflächen zwei werkstofflich ähnliche oder sogar identische Partner aufeinander treffen. Die beiden Ionomerlagen bilden dadurch erst die Membran.

[0011] Dies bietet die Vorteile, dass die Kontaktflächen hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit und der Ionenleitfähigkeit optimiert sind, was mit einem verbesserten Reaktionsverlauf und einer verbesserten Leistungsausbeute verbunden ist. Eine mechanische Verstärkungsstruktur für die Membran, die die Ionenleitfähigkeit einschränkt, ist entbehrlich und die schlechte Verbindung der Membran mit der Gasdiffusionselektrode entfällt. Die Ionomerlagen werden durch die Gasdiffusionselektroden mechanisch stabilisiert, so dass deren akkumulierte Dicke kleiner als die Dicke einer konventionellen Membran sein kann, was wiederum den Ionenleitungswiderstand senkt.

[0012] Um das Fügen der beiden Ionomerlagen zu fördern, kann vor dem Pressen ein Kontaktmittel auf mindestens eine von der ersten Ionomerlage und der zweiten Ionomerlage aufgetragen werden, wobei das Kontaktmittel durch ein zu dem Ionomer artgleichen Material oder durch ein Lösungsmittel gebildet ist.

[0013] Für den Fall der Verwendung eines Lösungsmittels, wird das Lösungsmittel in einer Konzentration aufgetragen, die ein Anlösen ohne ein Abschwemmen bewirkt.

[0014] Alternativ oder auch ergänzend besteht zur Förderung der Fügung der beiden Ionomerlagen die Möglichkeit, dass vor dem Pressen mindestens eine von der ersten Ionomerlage und der zweiten Ionomerlage durch Erwärmen und/oder durch Plasmabestrahlung und/oder durch elektromagnetische Strahlung aktiviert wird. Beim Aktivieren kann das Ionomer adhäsive Eigenschaften entwickeln, so dass es sich mit artgleichen Partnern zu einem Monolith verbinden lässt. Dadurch wird eine möglichst gleichmäßige, homogene Ausbildung der Membran durch die beiden ursprünglichen Ionomerlagen begünstigt.

[0015] Es besteht die Möglichkeit, dass der Auftrag der ersten Ionomerlage und/oder der zweiten Ionomerlage mittels eines Gießprozesses erfolgt, wobei aus Effizienzgründen auch der Ablauf so gewählt sein kann, dass bei dem Gießprozess Mehrschichtdüsen zur simultanen Auftragung einer Mikro- porösen La-

ge, der Elektrode und der Ionomerlage auf die Gasdiffusionslage verwendet werden.

[0016] Auch bei der so gestalteten Membranelektrodenanordnung ist eine Trennung der Medien mit den Prozessgasen der Reaktanten erforderlich, wozu die seitliche Abdichtung der ersten Gasdiffusionselektrode und der zweiten Gasdiffusionselektrode durch eine seitliche Dichtraupe oder durch eine Abdichtung gegenüber einem Rahmen erfolgt.

[0017] Die vorstehend genannten Vorteile und Wirkungen gelten sinngemäß auch für eine nach den vorstehend genannten Verfahren hergestellte Membranelektrodenanordnung sowie für eine Brennstoffzelle mit einer derartigen Membranelektrodenanordnung.

[0018] Die vorstehend in der Beschreibung genannten Merkmale und Merkmalskombinationen sowie die nachfolgend in der Figurenbeschreibung genannten und/oder in den Figuren alleine gezeigten Merkmale und Merkmalskombinationen sind nicht nur in der jeweils angegebenen Kombination, sondern auch in anderen Kombinationen oder in Alleinstellung verwendbar, ohne den Rahmen der Erfindung zu verlassen. Es sind somit auch Ausführungen als von der Erfindung umfasst und offenbart anzusehen, die in den Figuren nicht explizit gezeigt oder erläutert sind, jedoch durch separierte Merkmalskombinationen aus den erläuterten Ausführungen hervorgehen und erzeugbar sind.

[0019] Weitere Vorteile, Merkmale und Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus den Ansprüchen, der nachfolgenden Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen sowie anhand der Zeichnungen. Dabei zeigen:

Fig. 1 eine schematische Darstellung einer Brennstoffzelle mit einer zwischen zwei Bipolarplatten angeordneten Membranelektrodenanordnung,

Fig. 2 das Detail II aus **Fig. 1**, das sinngemäß gespiegelt auch für das gegenüberliegende Detail gilt, und

Fig. 3 eine der **Fig. 1** entsprechende Darstellung mit einem die Membranelektrodenanordnung tragenden Rahmen.

[0020] In **Fig. 1** ist ein Brennstoffzellenaufbau **100** mit einer Membranelektrodenanordnung **102** gezeigt, die als einzelne, strukturelle Einheiten Elektroden, nämlich eine Anode **104**, eine Kathode **106** sowie eine die Anode **104** von der Kathode **106** trennende protonenleitfähige Membran **108** umfasst. Die Anode **104** und die Kathode **106** können eine Katalysatorschicht aus einem Edelmetall oder Gemischen von Edelmetallen wie Platin, Palladium, Ruthenium oder

dergleichen aufweisen, die als Reaktionsbeschleuniger bei der Reaktion der Brennstoffzelle dienen.

[0021] In einer derartigen Polymerelektrolytmembranbrennstoffzelle (PEM-Brennstoffzelle) werden an der Anode **104** Brennstoff oder Brennstoffmoleküle, insbesondere Wasserstoff, in Protonen und Elektronen aufgespalten. Die Membran **108** lässt die Protonen (zum Beispiel H^+) hindurch, ist aber undurchlässig für die Elektronen (e^-). Die Membran **108** ist aus einem Ionomer, vorzugsweise einem sulfonierten Tetrafluorethylen-Polymer (PTFE) oder einem Polymer der perfluorierten Sulfonsäure (PFSA) gebildet. Die Membran **108** kann alternativ auch als eine sulfonierte Hydrocarbon-Membran gebildet sein. An der Anode **104** erfolgt dabei die folgende Reaktion: $2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$ (Oxidation/Elektronenabgabe).

[0022] Während die Protonen durch die Membran **108** zur Kathode **106** hindurchtreten, werden die Elektronen über einen externen Stromkreis an die Kathode **106** oder an einen Energiespeicher geleitet. An der Kathode **106** ist ein Kathodengas, insbesondere Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltende Luft, bereitgestellt, so dass hier die folgende Reaktion stattfindet: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ (Reduktion/Elektronenaufnahme).

[0023] Den beiden Elektroden, nämlich der Anode **104** und der Kathode **106** ist jeweils eine Gasdiffusionslage **110**, **112** zugeordnet. Die Gasdiffusionslagen **110**, **112** sind bevorzugt aus Kohlenstoff-Faser-Papier (CFP = „Carbon Fiber Paper“) gebildet. Weitere geeignete Faser- und/oder Vlies-Lagen können ebenfalls als Gasdiffusionslage und Basis für eine Gasdiffusionselektrode dienen.

[0024] Zur Verbesserung einer Fluid- oder Gasströmung innerhalb des Brennstoffzellenaufbaus **100** und zur Erhöhung eines Wassergehalts in der Membran **108** können die Gasdiffusionslagen **110**, **112** zusätzlich mit einer mikroporösen Lage **114**, **115** versehen sein. Die lateralen Abmessungen der mikroporösen Lage entsprechen dabei im Wesentlichen den lateralen Abmessungen der jeweiligen Gasdiffusionslage **110**, **112**.

[0025] Bei den gezeigten Ausführungsbeispielen ist die strukturelle Zuordnung der Bestandteile einer Membranelektrodenanordnung **102** so getroffen, dass die Gasdiffusionslagen **110**, **112** die zugeordneten Anode **104** und Kathode **106** ragen und somit als Gasdiffusionselektroden ausgebildet sind. Das Verfahren zur Herstellung einer Membranelektrodenanordnung **102** umfasst dabei die Schritte der Bereitstellung einer ersten Gasdiffusionselektrode mit einer ersten Gasdiffusionslage **110** und einer ersten Anode **104**, der Bereitstellung einer zweiten Gasdiffusionselektrode mit einer zweiten Gasdiffusionslage **112** und einer Kathode **106**. Des Weiteren er-

folgt ein Aufbringen einer ersten Ionomerlage **128** auf die erste Gasdiffusionselektrode mit einer ersten Lagendicke und vergleichbar auch ein Aufbringen einer zweiten Ionomerlage **130** auf die zweite Gasdiffusionselektrode mit einer zweiten Lagendicke. Anschließend wird ein Verbinden der ersten Gasdiffusionselektrode und der zweiten Gasdiffusionselektrode zur Kontaktierung der ersten Ionomerlage **128** und der zweiten Ionomerlage **130** durchgeführt, wobei durch das Fügen der beiden Ionomerlagen **128**, **130** die aus dem Ionomer gebildete Membran **108** geschaffen wird. Das Verbinden kann insbesondere durch Beaufschlagen mit Druck erfolgen. Dabei entspricht die Summe der ersten Lagendicke und der zweiten Lagendicke der erforderlichen Dicke der Membran **108**, die dünner als konventionelle Membranen gestaltet sein kann, weil aufgrund des mechanisch stabilen Substrats mit den die Ionomerlagen **128**, **130** tragenden Gasdiffusionselektroden die sich ausbildende Membran **108** geringer belastet ist. Vor dem Pressen kann zwischen die erste Ionomerlage **128** und die zweite Ionomerlage **130** ein Fügehilfsstoff oder ein Fügehilfsmaterial eingebracht werden, wobei der Fügehilfsstoff oder das Fügehilfsmaterial eine Ionomerfolie oder eine Membran ist.

[0026] Für eine Verbesserung des Fügevorganges wird vor dem Pressen ein Kontaktmittel auf mindestens eine von der ersten Ionomerlage **128** und der zweiten Ionomerlage **130** aufgetragen, wobei das Kontaktmittel durch ein zu dem Ionomer artgleichen Material oder durch ein Lösungsmittel gebildet sein kann. Das Lösungsmittel wird dabei in einer Konzentration aufgetragen, die ein Anlösen ohne ein Abschwellen bewirkt.

[0027] Auch besteht die Möglichkeit, dass vor dem Verbinden mindestens eine von der ersten Ionomerlage **128** und der zweiten Ionomerlage **130** durch Erwärmen und/oder durch Plasmabestrahlung und/oder durch elektromagnetische Strahlung, insbesondere Lichtbestrahlung aktiviert wird.

[0028] Der Auftrag der ersten Ionomerlage **128** und/oder der zweiten Ionomerlage **130** kann mittels eines Gießprozesses erfolgen, wobei bei dem Gießprozess Mehrschichtdüsen zur simultanen Auftragung der mikroporösen Lage **114**, **115** der Elektrode **116** und der Ionomerlage **128**, **130** auf die Gasdiffusionslage **110**, **112** verwendet werden. Auch Ultraschallzerstäubung im Rahmen eines Sprühprozesses ist für den Auftrag einsetzbar. Ebenso ist ein Druckprozess geeignet.

[0029] Dabei erfolgt der Auftrag der ersten Ionomerlage **128** und/oder der zweiten Ionomerlage **130** auf eine komplett ausgehärtete und/oder eine noch nicht komplett ausgehärtete Elektrodenlage, wobei der Auftrag der ersten Ionomerlage **128** und/oder der zweiten Ionomerlage **130** in mehr als einem Schritt erfolgen kann.

[0030] In **Fig. 3** ist zu erkennen, dass der Membranelektrodenanordnung **102** ein Rahmen **124** zugeordnet ist, um die eine Stabilität zu erhöhen, um eine Abdichtung zu erzielen und die Prozessgase mit den Reaktanten mediendicht zu trennen. Diese Abdichtung kann auch ohne den Rahmen **124** erzielt werden, indem eine Dichtraupe **132** oder anderes Dichtmaterial die Gasdiffusionselektrode mit der Ionomerlage **128**, **130** umgibt (**Fig. 1**). Alternativ ist auch eine mediendichte Beschichtung am Rand möglich. Zur zusätzlichen Abdichtung weist der Brennstoffzellenaufbau **100** zusätzliche Dichtungen **126** auf, um zu gewährleisten, dass keine Prozessgase aus dem Brennstoffzellenaufbau **100** austreten.

Bezugszeichenliste

100	Brennstoffzellenaufbau
102	Membranelektrodenanordnung (MEA)
104	Anode
106	Kathode
108	Membran
110	erste Gasdiffusionslage
112	zweite Gasdiffusionslage
114	erste Mikroporöse Lage
115	zweite Mikroporöse Lage
116	Elektrode
120	Strömungsfeld
122	Bipolarplatte
124	Rahmen
126	Dichtung
128	erste Ionomerlage
130	zweite Ionomerlage
132	Dichtraupe

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- US 2009/0053583 A1 [0007]
- US 2018/0053958 A1 [0007]
- US 2014/0272663 A1 [0007]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Membranelektrodenanordnung (102) mit einer Gasdiffusionselektrode, umfassend die Schritte der Bereitstellung einer ersten Gasdiffusionselektrode mit einer ersten Gasdiffusionslage (110) und einer ersten Elektrode (116), der Bereitstellung einer zweiten Gasdiffusionselektrode mit einer zweiten Gasdiffusionslage (112) und einer zweiten Elektrode (116), des Aufbringens einer ersten Ionomerlage (128) auf die erste Gasdiffusionselektrode mit einer ersten Lagendicke, des Aufbringens einer zweiten Ionomerlage (130) auf die zweite Gasdiffusionselektrode mit einer zweiten Lagendicke, sowie des Verbindens der ersten Gasdiffusionselektrode und der zweiten Gasdiffusionselektrode zur Kontaktierung der ersten Ionomerlage (128) und der zweiten Ionomerlage (130).

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass vor dem Verbinden ein Kontaktmittel auf mindestens eine von der ersten Ionomerlage (128) und der zweiten Ionomerlage (130) aufgetragen wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Kontaktmittel durch ein zu dem Ionomer artgleichen Material oder durch ein Lösungsmittel gebildet ist.

4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Lösungsmittel in einer Konzentration aufgetragen wird, die ein Anlösen ohne ein Abschwemmen bewirkt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass vor dem Verbinden zwischen die erste Ionomerlage (128) und die zweite Ionomerlage (130) ein Fügehilfsmaterial eingebracht wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Fügehilfsmaterial eine Ionomerfolie oder eine Membran ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass vor dem Verbinden mindestens eine von der ersten Ionomerlage (128) und der zweiten Ionomerlage (130) durch Erwärmen und/oder durch Plasmabestrahlung und/oder durch elektromagnetische Strahlung, insbesondere Lichtbestrahlung aktiviert wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Auftrag der ersten Ionomerlage (128) und/oder der zweiten Ionomerlage (130) mittels eines Gießprozesses oder eines Sprühprozesses oder eines Druckprozesses erfolgt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Auftrag der ersten Ionomerlage (128) und/oder der zweiten Ionomerlage (130) auf eine komplett ausgehärtete und/oder eine noch nicht komplett ausgehärtete Elektrodenlage erfolgt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Auftrag der ersten Ionomerlage (128) und/oder der zweiten Ionomerlage (130) in mehr als einem Schritt erfolgt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass bei dem Gießprozess Mehrschichtdüsen zur simultanen Auftragung der Elektrode (116) und der Ionomerlage (128, 130) auf die Gasdiffusionslage (110, 112) verwendet werden.

12. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass bei dem Gießprozess Mehrschichtdüsen zur simultanen Auftragung einer Mikroporösen Lage (114, 115) und/oder der Elektrode (116) und/oder der Ionomerlage (128, 130) auf die Gasdiffusionslage (110, 112) verwendet werden.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die seitliche Abdichtung der ersten Gasdiffusionselektrode und der zweiten Gasdiffusionselektrode durch eine seitliche Dichtraupe (132) oder durch eine Abdichtung gegenüber einem Rahmen (124) erfolgt.

14. Membranelektrodenanordnung, hergestellt in einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

15. Brennstoffzelle mit einer Membranelektrodenanordnung (102) nach Anspruch 9.

Es folgen 3 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

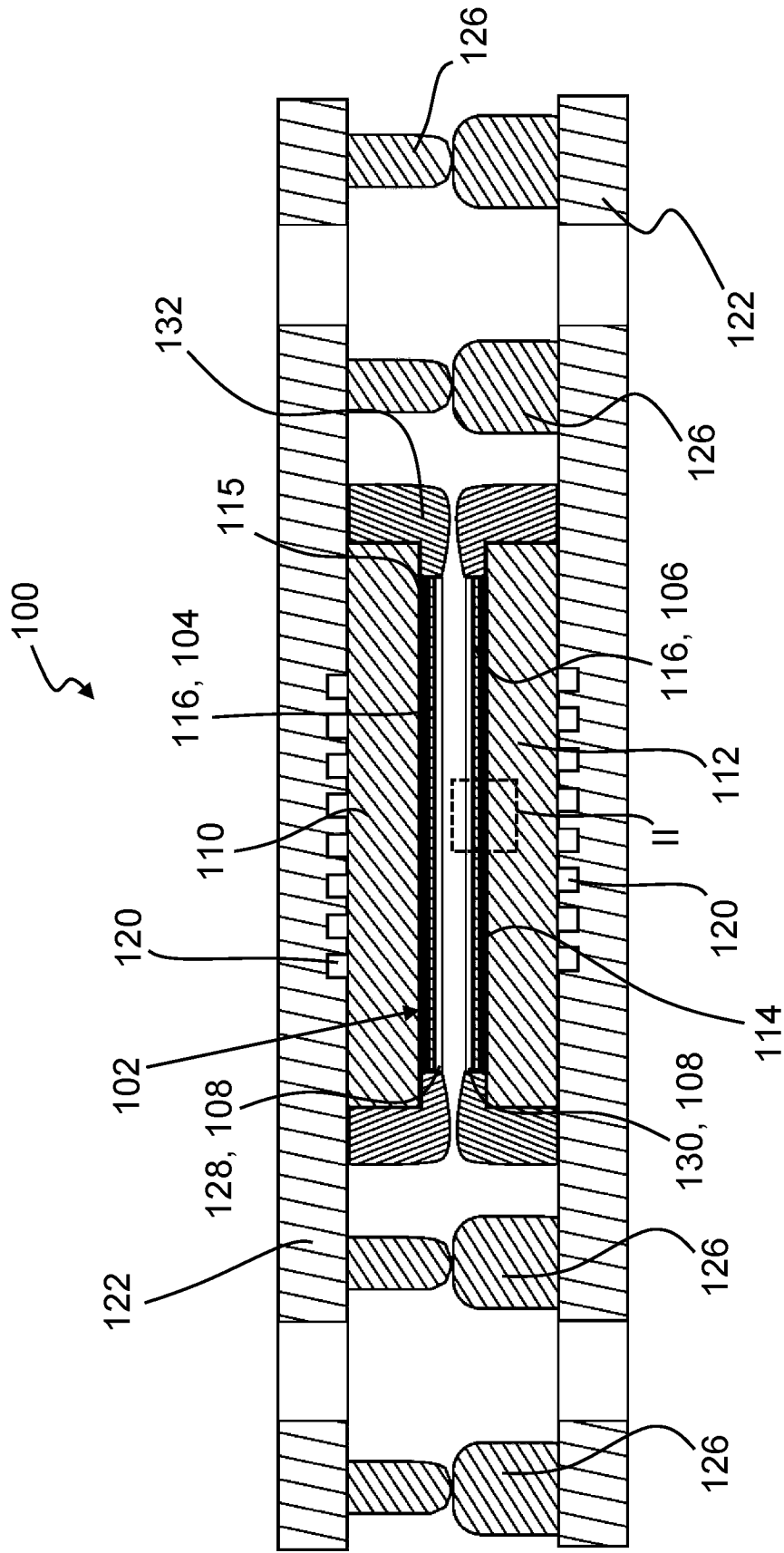


Fig. 1

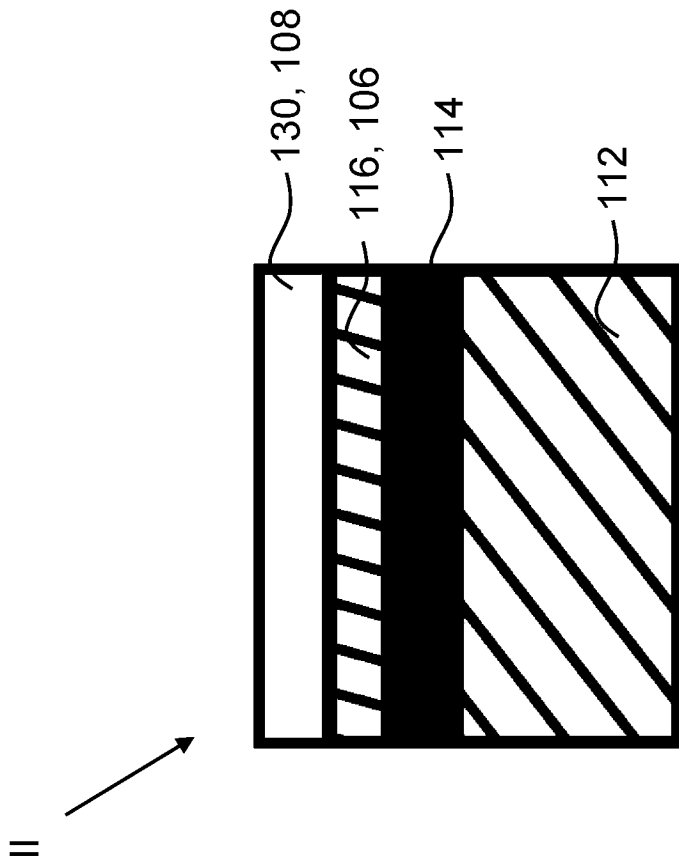


Fig. 2

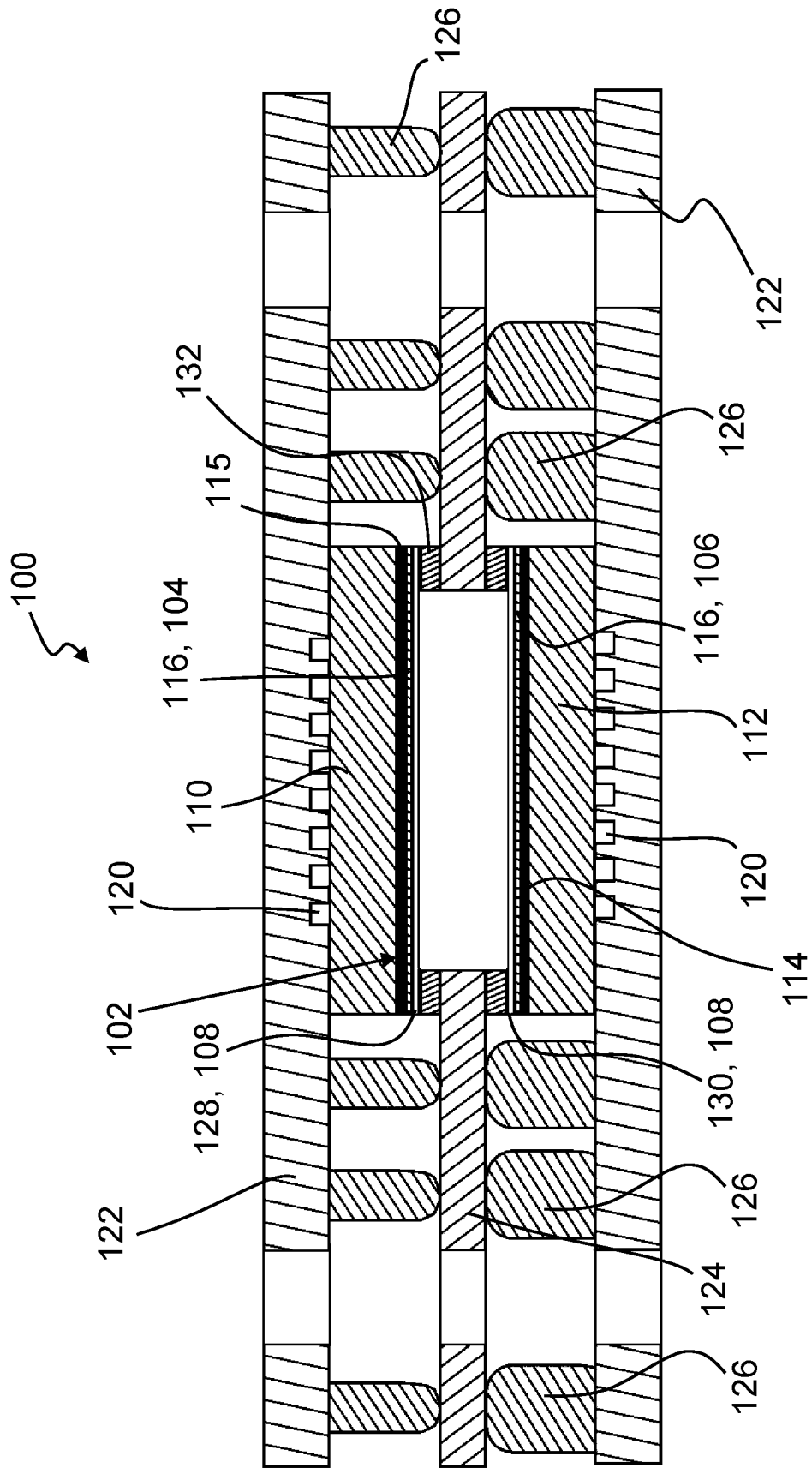


Fig. 3