

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 80200269.1

(51) Int. Cl.³: **C 25 B 11/02**

(22) Anmeldetag: 24.03.80

(30) Priorität: 29.06.79 CH 6084/79

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.01.81 Patentblatt 81/1

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR IT

(71) Anmelder: BBC Brown, Boveri & Cie.
(Aktiengesellschaft)

CH-5401 Baden(CH)

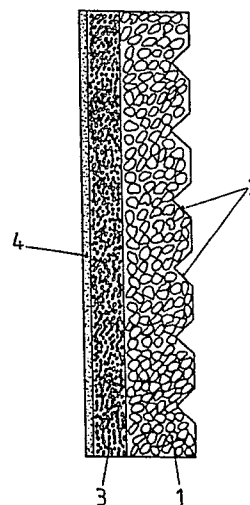
(72) Erfinder: Menth, Anton, Dr.
Homburgstrasse 14a
CH-5415 Nussbaumen(CH)

(72) Erfinder: Müller, René, Dr. Dipl.-Phys.
Buchhaldenstrasse 2
CH-5442 Fislisbach(CH)

(72) Erfinder: Stucki, Samuel, Dr.
Dynamostrasse 1
CH-5400 Baden(CH)

(54) **Elektrode für die Wasserelektrolyse.**

(57) Elektrode für die Wasserelektrolyse, bestehend aus einer auf der der Wasserzufuhr zugewandten Seite mit Rillen (2) versehenen porösen Platte (1) aus Kohlenstoff und einem auf der Elektrolytseite mit einem Katalysator (4) beschichteten porösen Körper (3) aus Titan oder Titanlegierung. Bevorzugte Zusammensetzung des Katalysators: 20 mol-% Rutheniumoxyd und 80 mol-% Iridiumoxyd.



- 1 -

Elektrode für die Wasserelektrolyse

Die Erfindung geht aus von einer Elektrode nach der Gattung des Anspruchs 1.

Elektroden sowie Verfahren zu deren Herstellung sind vor allem von der für Brennstoffzellen entwickelten Technologie her bekannt (z.B. Carl Berger, Handbook of Fuel Cell Technology S. 401-406, Prentice Hall 1968; H.A. Liebhafsky and E.J. Cairns, Fuel Cells and Fuel Batteries, S. 289-294, John Wiley & Sons, 1968). Die Forderung nach genau definierten Reaktionszonen bedingt einen vielschichtigen Aufbau und spezielle Behandlungsverfahren derartiger Brennstoffzellen-Elektroden.

Für die Wasserzersetzung sind die oben beschriebenen Elektroden in ihrem Aufbau zu kompliziert und ihre Fertigungsverfahren zu aufwendig und kostspielig. Dies gilt insbesondere im Hinblick auf Herstellungsmethoden für industrielle Grossanlagen zur wirtschaftlichen Erzeugung von Wasserstoff.

Elektroden für Wasserzersetzungszellen sind bereits vorgeschlagen worden (z.B. US-PS 4 039 409). Zur Beschleunigung der elektrochemischen Reaktionen werden sie meist mit Kata-

- 2 -

lysatoren dotiert.

Die beschriebenen Elektroden lassen sowohl bezüglich ihrer mechanischen und chemischen Eigenschaften zu wünschen übrig. Das gleiche gilt bezüglich der verwendeten Katalysatoren.

- 5 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Elektrode für die Wasserelektrolyse anzugeben, welche bei guter mechanischer und chemischer Stabilität, hoher elektrischer Leitfähigkeit und guter Durchlässigkeit für Wasser und Gas eine hohe Lebensdauer sowie die Eigenschaft besitzt, die
- 10 Wasserzersetzungsreaktion katalytisch in optimaler Weise zu beschleunigen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss durch die Merkmale des Anspruchs 1 gelöst.

- Es hat sich gezeigt, dass es vorteilhaft ist, als Elektro-
- 15 denmaterial einen porösen, durchlässigen Verbundwerkstoff auf der Basis von Kohlenstoff (Wasserseite) und Titan (Elektrolytseite) zu benutzen. Als Katalysator ist eine aus Platinmetalloxyden bestehende Imprägnierung, in vorteilhafter Weise aus 20 mol-% Rutheniumoxyd und 80 mol-%
- 20 Iridiumoxyd bestehend, vorgesehen.

Die Erfindung wird anhand des nachfolgenden, durch eine Figur erläuterten Ausführungsbeispiels beschrieben.

Dabei zeigt die Figur

den Querschnitt durch eine Elektrode.

- 3 -

1 ist eine Platte aus porösem Kohlenstoff, vorzugsweise Graphit, welche auf der der Wasserzufuhr zugewandten Seite Rillen 2 in Form eines Rasters aufweist. Diese in der Zeichnung mit dreieckigem Querschnitt dargestellten Rillen 2 können selbstverständlich auch rechteckige oder quadratische oder eine beliebige andere geeignete Form haben. 3 ist ein Sinterkörper aus Titan oder einer Titanlegierung (z.B. Ti6Al 4V), welcher auf seiner dem Elektrolyten zugewandten Seite eine als Katalysator wirkende Oberflächenbeschichtung aus Platinmetalloxyden, vorzugsweise eine Mischung von 20 % (mol) RuO₂ und 80 % IrO₂ aufweist. Die Bindung zwischen dem Sinterkörper 3 und der porösen Platte 1 erfolgt über die Bildung einer hier nicht weiter gezeichneten sehr dünnen Schicht aus Titankarbid (TiC).

15 Ausführungsbeispiel:

Es wurden 5 g Titanpulver mit einer Korngrösse zwischen 50 μ und 150 μ abgewogen. Eine hohlzylindrische Matrize und ein zylindrischer Stempel aus Elektrographit (z.B. EK 85 von Ringsdorff-Werke GmbH) von 60 mm Durchmesser wurden mit Bornitrid eingerieben. Das Titanpulver wurde in die Matrize eingefüllt, homogen verteilt und der Stempel aufgesetzt. Das Ganze wurde zunächst während 5 bis 10 Minuten einem Schutzgasstrom von Argon unterworfen, welcher während des ganzen Vorgangs anhielt. Hierauf wurde der Anpressdruck des Stempels auf 75 bar erhöht. Die Temperatur wurde mit einer Erwärmungsgeschwindigkeit von 40°C/min sukzessive auf 820°C erhöht und während 10 Minuten auf diesem Wert gehalten. Danach wurde die Vorrichtung abgekühlt und der Sinterkörper 3 nach Erreichen von Raumtemperatur aus der Matrize herausgenommen.

- 4 -

Eine Platte 1 aus porösem Kohlenstoff oder Graphit von 60 mm Durchmesser und 4 mm Dicke (z.B. Qualität S 1602 von Le Carbone AG) wurde mit einem Raster von Rillen 2 versehen. Letztere brauchen nicht, wie in der Zeichnung dargestellt, 5 dreieckig zu sein, sondern können jeden beliebigen anderen geeigneten Querschnitt, beispielsweise Rechteck oder Quadrat aufweisen.

Nun wurde der Titan-Sinterkörper 3 mit der Platte 1 aus Kohlenstoff unter Argon als Schutzgas bei einer Temperatur 10 von 900°C und einem Druck von 50 bar unter Bildung einer Zwischenschicht von Titankarbid (TiC) während 10 min verbunden.

Hierauf wurde der gesamte Verbundkörper auf 200°C vorgewärmt und wie folgt auf der Seite des Titan-Sinterkörpers 3 mit 15 dem Katalysator als Oberflächenbeschichtung 4 versehen. Im vorliegenden Fall bestand diese aus einer Pulvermischung von 20 mol-% RuO₂ und 80 mol-% IrO₂. 93 rel. Gew.-% dieser Pulvermischung wurden mit 7 rel. Gew.-% pulverisierten Tetrafluoräthylens vermengt und das Ganze (0,5 g) mit der 10- bis 20 20-fachen Menge (5 bis 10 g) Wasser versetzt und zu einer Suspension angerührt. Letztere wurde auf die dem Elektrolyt zugewandte Seite des vorgewärmten Sinterkörpers 3 aufgepinselt und die Flüssigkeit bei 200°C verdampft. Der vorgängig beschriebene Prozess der Oberflächenbeschichtung wurde noch 25 weitere zwei Male wiederholt. Nun wurde der mit dem Katalysator beschichtete Sinterkörper in Argonatmosphäre während 1h bei 375°C wärmebehandelt.

Die gemäss dem vorigen Ausführungsbeispiel hergestellten

- 5 -

Elektroden verbinden eine besonders hohe Korrosionsbeständigkeit auf der Elektrolytseite mit optimaler Durchlässigkeit auf der Wasserseite. Ein weiterer Vorteil dieser Verbundkonstruktion liegt im gegenüber reinen metallischen Elektroden niedrigeren Preis bei gleichzeitig gegenüber reinen Graphit-
5 elektroden höherer mechanischer Festigkeit und Widerstandsfähigkeit während der Zellenfertigung. Ausserdem kommen Kanalraster auf der Wasserseite in Graphit oder Kohlenstoff eingearbeitet billiger zu stehen als entsprechende Rillen
10 in metallischen Oberflächen. Die vorgenannten Vorteile dürften vor allem bei Elektroden sehr grosser Dimensionen ins Gewicht fallen.

Das beschriebene Verfahren lässt sich in besonders vorteilhafter Weise bei der Herstellung von Elektroden für Hoch-
15 leistungs-Wasserzersetzungsapparate zur Herstellung von Wasserstoff anwenden. Dank seiner Wirtschaftlichkeit eignet es sich vorzüglich zur Herstellung serienmässiger Elektroden grösster Abmessungen für industrielle Grossanlagen.

Die auf diese Art hergestellten Elektroden zeichnen sich
20 durch gute mechanische Festigkeit, hohe chemische Beständigkeit und eine günstige Zersetzungsspannung aus.

- 6 -

B e z e i c h n u n g s l i s t e

- 1 = Platte aus porösem Kohlenstoff
- 2 = Rillen
- 3 = Sinterkörper (Ti, Ti-Legierung)
- 4 = Oberflächenbeschichtung ($\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$)

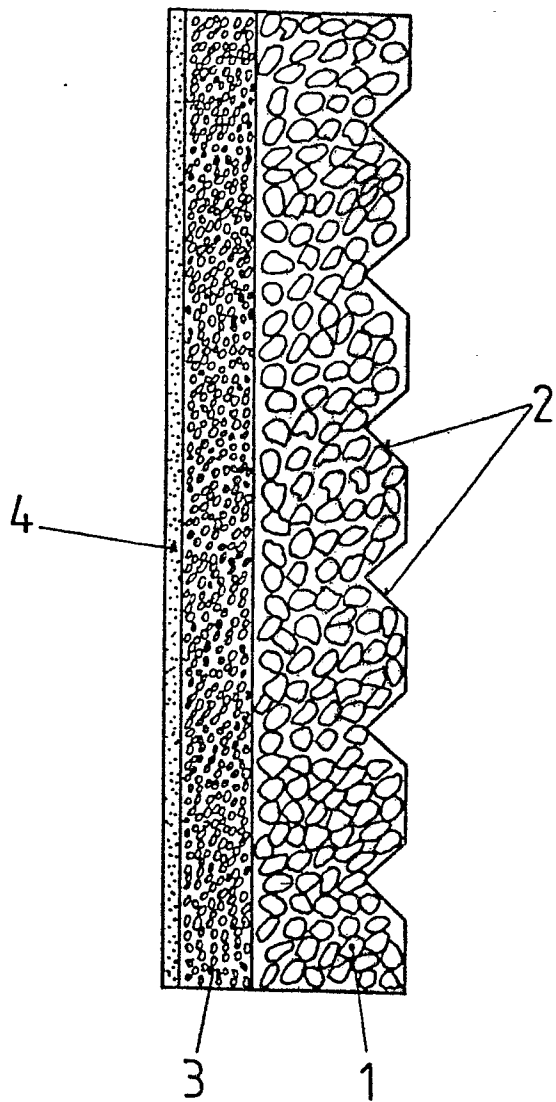
78/79

Br/dh

- 7 -

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Elektrode für die Wasserelektrolyse auf der Basis eines Verbundwerkstoffes, dadurch gekennzeichnet, dass sie auf der der Wasserzufuhr zugewandten Seite aus einer porösen, mit Rillen (2) versehenen Platte (1) aus Kohlenstoff und auf der dem Festelektrolyten zugewandten Seite aus einem dünnwandigen porösen Sinterkörper (3) aus Titan oder einer Titanlegierung besteht, welcher eine Oberflächenbeschichtung (4) aus einer Mischung von 20 mol-% RuO_2 und 80 mol-% IrO_2 trägt.
- 10 2. Elektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das zur Herstellung der Platte aus Kohlenstoff verwendete Pulver eine Partikelgrösse von 50 μ bis 1000 μ und dasjenige zur Herstellung des Sinterkörpers verwendete eine solche von 50 μ bis 150 μ aufweist.



0021457

Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 80 20 0269

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<u>US - A - 4 140 615</u> (I.V. KADIJA et al.) * Spalte 2, Zeilen 41-62; Spalte 4, Zeilen 1-36 * --	1	C 25 B 11/02
	<u>US - A - 4 135 039</u> (J.M. JENKINS) * Spalte 1, Zeilen 38-52; Spalte 2, Zeilen 63-65; Spalte 3, Zeilen 26-30 * --	1	
	<u>US - A - 3 846 273</u> (G. BIANCHI et al.) * Spalte 3, Zeilen 25-30; Spalte 4, Zeilen 42-54 * --	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3) C 25 B 11/02 11/03 11/10
A	<u>US - A - 2 636 856</u> (A.M. SUGGS et al.) * Spalte 1, Zeilen 1-20; Spalte 2, Zeilen 35-42 * --		
A	<u>FR - A - 2 230 412</u> (HOOKER CHEM. & PLASTICS CORP.) * Seite 2, Zeilen 22-32; Seite 3, Zeilen 18-32; Seite 4, Zeilen 3-13 * ----		KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
☒ Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	08-10-1980	DEL PIERO	