

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 80200270.9

51 Int. Cl.³: **C 25 B 11/02**

22 Anmeldetag: 24.03.80

30 Priorität: 29.06.79 CH 6083/79

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: Bänziger, Robert
Wiesenstrasse 7
CH-5430 Wettingen(CH)

72 Erfinder: Isenschmid, Roland
Imbelerweg 372
CH-5106 Veltheim(CH)

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

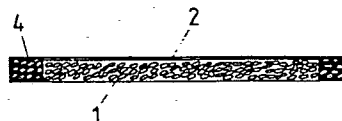
72 Erfinder: Müller, René, Dr. Dipl.-Phys.
Buchhaldenstrasse 2
CH-5442 Fislisbach(CH)

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

54 Elektrode für die Wasserelektrolyse.

57 Elektrode für die Wasserelektrolyse, bestehend aus einem plattenförmigen porösen Sinterkörper (1) aus Titan oder Titanlegierung, vorzugsweise Ti6Al4V, dessen dem Elektrolyten zugewandte Seite mit einer Mischung von 20 mol-% Rutheniumoxyd und 80 mol-% Iridiumoxyd beschichtet ist. In Sonderausführung wird der Sinterkörper an seinem Umfang durch einen dichten glatten Ring begrenzt, welcher entweder aus demselben, aber kompakten Material (3) bestehen kann oder durch poren-schliessende Infiltration eines Kunstharzes (4), bevorzugt Tetrafluoräthylen, gebildet wird.

FIG. 4



- 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
10 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
15 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 Sinterkörper auf Titanbasis, vorzugsweise Titanlegierung Ti6Al4V zu benutzen. Als Katalysator ist eine Imprägnierung aus einer Mischung von Rutheniumoxyd und Iridiumoxyd vorgesehen.

- Die Erfindung wird anhand des nachfolgenden, durch Figuren
- 20 erläuterten Ausführungsbeispiels beschrieben.

Dabei zeigt:

Fig. 1 den Querschnitt durch die Grundform der Elektrode,

Fig. 2 den Querschnitt durch eine Ausführungsform mit'

- 3 -

glattem metallischen Ring,

Fig. 3 den Grundriss der Form gemäss Fig. 2,

Fig. 4 den Querschnitt durch eine Ausführungsform mit
durch Kunststoff infiltrierter Randzone,

5 Fig. 5 den Grundriss der Form gemäss Fig. 4.

In Fig. 1 ist der Querschnitt durch die Elektrode dargestellt, was den grundsätzlichen Aufbau erkennen lässt.

1 stellt einen Sinterkörper dar, welcher aus Titan oder einer Titanlegierung pulvermetallurgisch hergestellt ist.

10 Der poröse Sinterkörper 1 trägt auf seiner dem Elektrolyt zugewandten Seite eine aus einer Mischung von Rutheniumoxyd und Iridiumoxyd bestehende Oberflächenbeschichtung 2.

Fig. 2 zeigt den Querschnitt durch eine Ausführungsform mit glattem metallischen Ring. 1 und 2 entsprechen der Fig. 1.

15 Der Umfang des Sinterkörpers 1 ist durch einen glatten Ring 3 aus dichtem Material abgeschlossen. Dieser Ring 3, welcher vorteilhafterweise aus dem gleichen Werkstoff wie der Sinterkörper 1 gefertigt ist, dient der Dichtung und dem Abschluss der Elektrode im Rahmen des gesamten Zellaufbaus.
20

Fig. 3 stellt den Grundriss der Ausführungsform gemäss Fig. 2 dar. Die Bezugszeichen entsprechen denjenigen von Fig. 2. Der Aufbau des glatten Randes, der durch den dichten Ring 3 gegenüber dem porösen, körnigen Sinterkörper 1 gebildet wird,
25 ist deutlich zu erkennen. Die Form des Umfanges ist hier

- 4 -

kreisrund dargestellt. Es versteht sich von selbst, dass auch jede andere beliebige Form gewählt werden kann: z.B. Dreieck, Quadrat, Rechteck, Sechseck oder Achteck. In der Praxis werden für grossflächige Elektroden industrieller Wasserzersetzungsapparate quadratische Formen bevorzugt, welche einen einfachen Zellaufbau nach Art einer Filter-

5 presse erlauben.

In Fig. 4 ist der Querschnitt durch eine Ausführungsform mit durch Kunststoff infiltrierter Randzone dargestellt.

10 Der mit dem Katalysator als Oberflächenbeschichtung 2 versehene Sinterkörper 1 aus Titan geht bis zum äusseren Umfang der Elektrode durch. Seine Randzone ist jedoch auf einer gewissen radialen Breite mit einem Kunststoff 4 durch-

15 tränkt. Diese, vorzugsweise aus Polytetrafluoräthylen bestehende Infiltration (Imprägnierung) füllt die Poren des Sinterkörpers 1 vollständig aus, wobei eine völlig dichte, glatte Randzone gebildet wird, welche die gleiche Funktion wie der Ring 3 in Fig. 2 hat.

Fig. 5 zeigt den Grundriss der Ausführungsform gemäss Fig. 4.

20 Die Bezugszeichen entsprechen denjenigen von Fig. 4. Im übrigen gilt das unter Fig. 3 Gesagte.

Ausführungsbeispiel:

Es wurden 5 g Titanpulver mit einer Korngrösse zwischen 50 μ und 150 μ abgewogen. Eine hohlzylindrische Matrize und ein

25 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

- 5 -

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 $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sukzessive auf 820°C erhöht und während 10 Minuten auf diesem Wert gehalten. Danach wurde die Vorrichtung abgekühlt und der Sinterkörper nach Erreichen von Raumtemperatur aus der Matrize herausgenommen. Der Titan-Sinterkörper wurde erneut auf 200°C vorgewärmt und wie folgt auf einer Seite mit dem Katalysator beschichtet. Im vorliegenden Fall bestand dieser aus einer Pulvermischung von 20 mol-% RuO_2 und 80 mol-% IrO_2 . 93 rel. Gew.-% dieser Pulvermischung wurden mit 7 rel. Gew.-% pulverisierten Tetrafluoräthylens vermengt und das Ganze (0,5 g) mit der 10- bis 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 aufgespritzt und die Flüssigkeit bei 200°C verdampft. Der vorgängig beschriebene Prozess der Oberflächenbeschichtung wurde noch weitere zwei Male wiederholt. Nun wurde der mit dem Katalysator beschichtete Sinterkörper in Argonatmosphäre während 1h bei 375°C wärmebehandelt.

Im vorliegenden Ausführungsbeispiel wurde die Randzone des Sinterkörpers mit einem Füllstoff - in diesem Fall Tetrafluoräthylen in Pulverform - beschichtet. Um ein Eindringen des letzteren in die Poren des Sinterkörpers zu ermöglichen, wurde dieser während einer gewissen Zeit einem Vakuum ausgesetzt. Der Vorgang des Beschichtens und Evakuierens wurde weitere 2 bis 3 Male wiederholt. Zum Schluss wurde der Sinterkörper nochmals einer Wärmebehandlung $375^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ unterworfen.

- 6 -

Die Erfindung ist nicht auf dieses Ausführungsbeispiel beschränkt. Insbesondere kann die Dichtheit der Randzone auch durch Imprägnieren oder Infiltrieren eines anderen Kunststoffes, beispielsweise eines Epoxyharzes bewerkstelligt werden.

Die gemäss obigem Ausführungsbeispiel hergestellten Elektroden besitzen eine besonders hohe Korrosionsbeständigkeit in oxydierender Umgebung und können deshalb vor allem als sauerstoffseitige Elektroden eingesetzt werden.

10 Das beschriebene Verfahren lässt sich in besonders vorteilhafter Weise bei der Herstellung von Elektroden für Hochleistungs-Wasserzersetzungsapparate zur Herstellung von Wasserstoff anwenden. Dank seiner Einfachheit und Wirtschaftlichkeit eignet es sich vorzüglich zur Herstellung
15 serienmässiger, grossflächiger Elektroden für industrielle Grossanlagen.

Die auf diese Art hergestellten Elektroden zeichnen sich durch hohe chemische Beständigkeit und eine günstige Zersetzungsspannung aus.

-7-

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

- 1 = Sinterkörper (Ti, Ti-Legierung)
- 2 = Oberflächenbeschichtung ($\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$)
- 3 = Ring aus dichtem Material
- 4 = Kunststoff (Polytetrafluoräthylen)
zur Infiltration

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 aus einem dünnen plattenförmigen, pulvermetallurgisch hergestellten porösen Sinterkörper (1) aus Titan oder einer
5 Titanlegierung besteht, welcher auf der dem Elektrolyten zugewandten Seite eine Oberflächenbeschichtung (2) aus einer Mischung von 20 mol-% RuO_2 und 80 mol-% IrO_2 trägt.
2. Elektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
10 das zur Herstellung des Sinterkörpers (1) verwendete Pulver eine Partikelgrösse von 50 μ bis 150 μ aufweist.
3. Elektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Titanlegierung 6 % Aluminium und 4 % Vanadium enthält.
- 15 4. Elektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Sinterkörper (1) auf seinem ganzen Umfang eine aus kompaktem dichten Material bestehende glatte Randzone aufweist.
5. Elektrode nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass
20 die Randzone aus demselben, jedoch völlig dichten Material

- 2 -

wie der Sinterkörper besteht, derart, dass ein Ring (3) mit allseitig glatter Oberfläche vorhanden ist.

5 6. Elektrode nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Randzone aus demselben porösen Material wie der Sinterkörper besteht, dessen Poren durch Infiltration eines Kunststoffes (4) völlig dicht geschlossen sind.

7. Elektrode nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der zur Infiltration der Randzone verwendete Kunststoff Polytetrafluoräthylen ist.

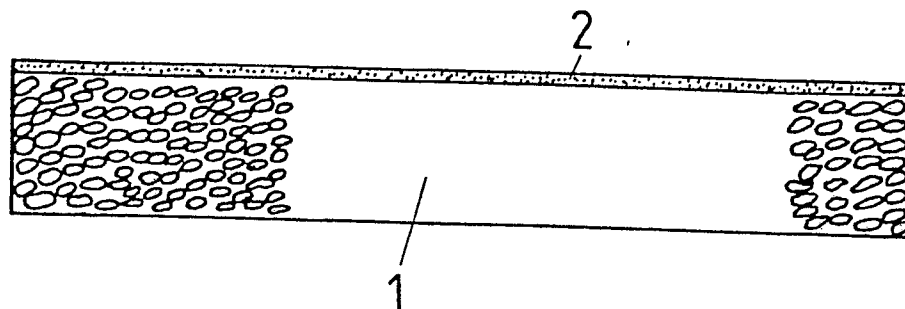
$\frac{1}{2}$ FIG.1

FIG.2

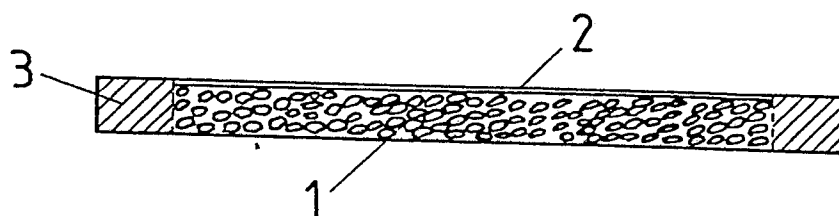
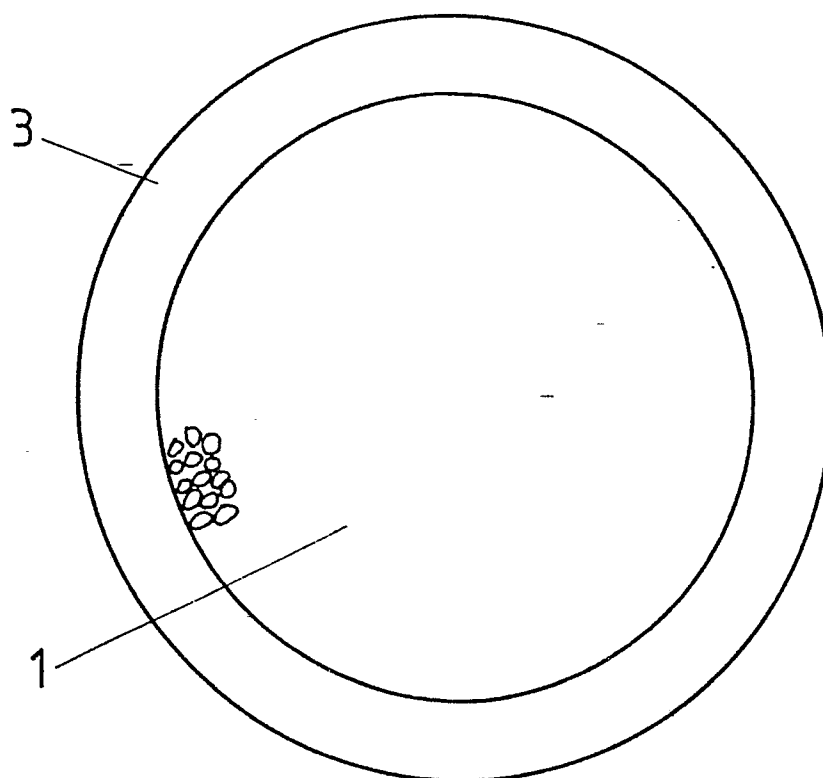


FIG.3



- 2/2 -

FIG. 4

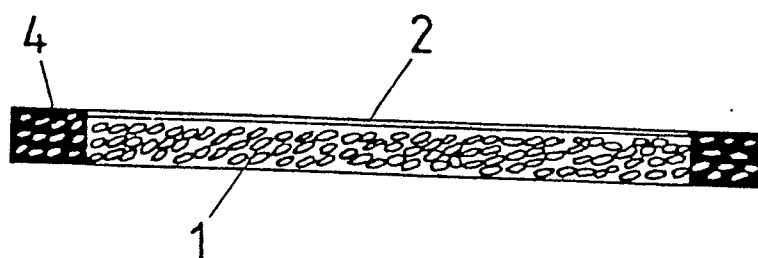
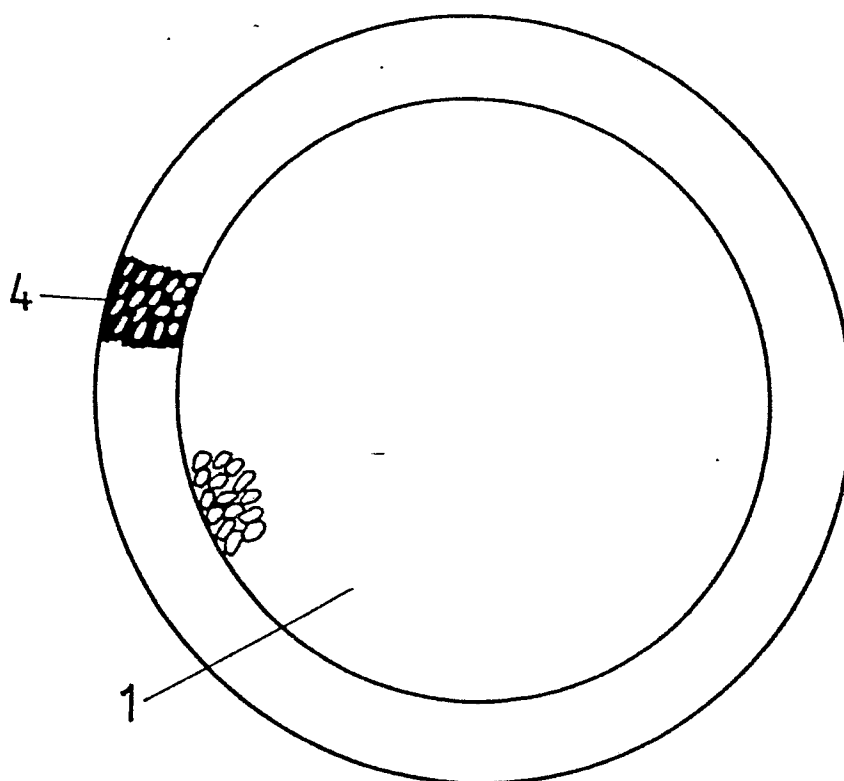


FIG. 5



EP 80 20 0270