

⑫

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: 81109469.7

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 25 B 9/00, C 25 B 13/02**

⑱ Anmeldetag: 31.10.81

③① Priorität: 06.11.80 DE 3041799  
06.11.80 DE 3041823

⑦① Anmelder: **Kernforschungsanlage Jülich Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Postfach 1913, D-5170 Jülich (DE)**

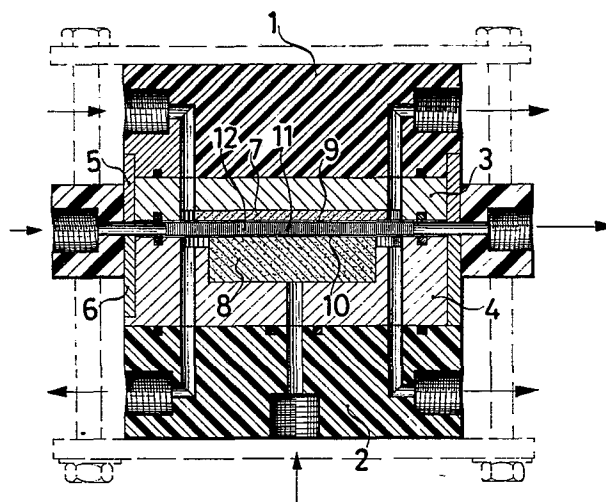
④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 19.05.82  
Patentblatt 82/20

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **FR GB IT**

⑦② Erfinder: **Struck, Bernd Dieter, Dr., Hülsenbergstrasse 33, D-5163 Langerwehe (DE)**

⑤④ **Elektrolysezelle mit elektrolytdurchströmter Zwischenkammer und dafür geeignete Zwischenkammerstruktur.**

⑤⑦ Die Wirtschaftlichkeit der Erzeugung von Wasserstoff und Schwefelsäure in einer Dreikammerelektrolysezelle mit elektrolytdurchströmter Zwischenkammer (11), die von Ionenaustauschermembranen (9, 10) begrenzt wird, kann durch ein poröses Stützgerüst (12) aus Graphit oder Ionenaustauschermaterial verbessert werden, an das die Separatoren (9, 10) mit den Elektroden (7, 8) angepresst werden können. Dadurch kann der gesamte Innenwiderstand der Zelle vermindert und ihr mechanisches Verhalten verbessert werden. Bevorzugt werden Stützgerüste (12) mit erheblicher durchgehender Porosität. Besonders zweckmässig sind poröse Stützgerüste (12) aus Ionenaustauschermaterial mit fest angefügten bzw. angeschweissten Separatoren (9, 10) in Form von lagerfähig aufgestapelten bzw. aufgerollten Matten, die eine erhebliche Vereinfachung für die Praktiker mit sich bringen.



**EP 0 051 845 A1**

Kernforschungsanlage Jülich  
Gesellschaft mit beschränkter Haftung

Elektrolysezelle mit elektrolytdurchström-  
ter Zwischenkammer und dafür geeignete  
Zwischenkammerstruktur

---

Die Erfindung bezieht sich auf eine Elektro-  
lysezelle zur Produktion von Wasserstoff  
und Schwefelsäure aus Wasser und Schwefel-  
dioxid mit einer elektrolytdurchströmten  
5 Zwischenkammer, die den Anoden- vom Kathoden-  
raum trennt und von Separatoren in Form  
von Ionenaustauschermembranen begrenzt wird.  
Die Erfindung bezieht sich insbesondere auf  
eine solche Elektrolysezelle, die im Rahmen  
10 eines sogenannten "Schwefelsäure-Hybrid-  
Kreisprozesses" mit möglichst wirtschaft-  
licher Erzeugung von Wasserstoff Anwendung  
finden soll.

15 Neuere Energiekonzepte ziehen Wasserstoff  
als Energieträger in Betracht, dessen möglichst  
wirtschaftliche Gewinnung intensiv unter-  
sucht wird. Als eine interessante Herstel-  
lungsweise wird dabei die elektrolytische  
20 Abscheidung von Wasserstoff aus wäßriger  
Schwefelsäure mit anodischer Oxidation von  
Schwefeldioxid zum Schwefeltrioxid angesehen,

das bei erhöhter Temperatur durch katalytische Spaltung in Schwefeldioxid mit Sauerstoffentwicklung zurückgewandelt wird.

5 Ein wesentliches Anliegen dieses Prozesses ist wiederum eine möglichst störungsfreie Elektrolyse unter günstigen energetischen Bedingungen, d.h. bei möglichst geringer Zellspannung und unter Vermeidung des Trans-  
10 portes von Schwefeldioxid in den Kathodenraum.

Um dieser letztgenannten Störung vorzubeugen, wurde von der Anmelderin bereits ein Ver-  
15 fahren entwickelt, bei dem der Anoden- vom Kathodenraum durch eine elektrolytdurchströmte Zwischenkammer getrennt wird, die durch zwei Separatoren begrenzt ist. In einer Weiterentwicklung wurden als Separatoren für  
20 eine solche Dreikammerzelle spezielle Ionenaustauschermembranen vorgeschlagen, deren Leitfähigkeit relativ hoch ist und eine geringe Abhängigkeit von der Schwefelsäurekonzentration zeigt.

25 Eine weitere Verbesserung des genannten Verfahrens kann durch einen möglichst engen Kontakt der Elektroden oder Kollektoren mit den angrenzenden Separatoren der Zwischen-  
30 kammer erzielt werden. Dabei treten jedoch Schwierigkeiten auf, da die mechanische Sta-

bilität der Separatoren nicht sehr hoch ist,  
so daß die Anwendung erhöhter Anpreßdrucke praktisch  
ausscheidet.

5 Stützgerüste (zwischen den Separatoren) aus Poly-  
äthylen oder Teflon, wie sie z.B. in der Deutschen  
Patentschrift 1 546 717 für wäßrige Elektrolysen  
allgemein vorgeschlagen werden und für die Anwendung  
10 von Anpreßdrücken bei einer Dreikammerzelle für die  
Gewinnung von Wasserstoff an sich nützlich wären,  
erhöhen den Gesamtwiderstand der Zelle sehr erheblich,  
so daß solche Stützgerüste wieder verworfen wurden.

Es wurde nun festgestellt, daß der Innenwiderstand  
15 solcher Dreikammerelektrolysezellen für die Wasser-  
stoffgewinnung vermindert und die Arbeitsweise  
der Zelle verbessert werden kann, wenn man ein  
Stützgerüst verwendet, das selbst ionenleitend  
und/oder von hoher Porosität ist.

20 Die erfindungsgemäße Elektrolysezelle der eingangs  
genannten Art ist daher im wesentlichen  
gekennzeichnet durch ein poröses Stützgerüst aus  
Graphit oder Ionenaustauschermaterial zwischen  
25 den Separatoren.

Das poröse Stützgerüst soll dabei eine den notwendi-  
gen Anpreßdruck (für ein flächenhaftes Anliegen der  
Separatoren an dem Stützgerüst) aufnehmende Festig-  
30 keit und ein möglichst hohes freies Volumen zwischen  
dem Stützmaterial haben. Als "Poren" werden dabei  
auch mehr oder minder große Lücken bezeichnet.

Vorzugsweise liegen die Separatoren mit unmittelbar daran angrenzenden Elektroden an dem die gesamte Zwischenkammer ausfüllenden porösen Stützgerüst an.

5

Dazu werden die Separatoren mit unmittelbar daran angrenzenden Elektroden an das Stützgerüst aus Graphit angepreßt, das eine möglichst hohe durchgehende (offene) Porosität hat, so daß die Zwischenelektrolytströmung nicht unzulässig gehemmt wird. Zweckmäßig ist besonders poröser Graphit oder Graphitfilz mit etwa 95% "Porosität". Zweckmäßigerweise sollte die durchgehende Porosität des verwendeten Graphitmaterials bei mindestens 80 % liegen.

15

Infolge der mechanischen Versteifung durch das Stützgerüst sind relativ hohe Anpreßdrucke anwendbar. Der Ohmsche Widerstand der Elektrolysezelle kann so durch den geringen spezifischen Widerstand von Stützgerüsten aus gut benetzbarem Graphit niedrig gehalten werden.

20

Besonders günstig erscheinen zur Zeit Stützgerüste aus Ionenaustauschermaterial, das zweckmäßigerweise aus dem gleichen Material besteht wie die Separatoren und mit diesen verschweißt sein kann.

25

Auf diese Art und Weise erhält man eine Zwischenkammerstruktur, die in Form von Bahnmateri-  
al bereitgestellt werden kann, was die Montage der Zelle erleichtert und deren  
Gesamtpreis erniedrigt.

Die Separatoren können aber auch hier, wie beim Graphit, zusammen mit den Elektroden lediglich angepreßt werden. Das Stützgerüst soll bei ausreichender mechanischer Festigkeit eine ausreichende durchgehende Porosität in Elektrolytstromrichtung zwischen (d.i. parallel zu) den Separatoren aufweisen. Senkrecht zu den Separatoren kann dagegen der selbst ionenleitende Ionenaustauscher den Ladungstransport über die Zwischenkammer hinweg unterstützen, so daß im Falle des Stützgerüsts aus Ionenaustauschermaterial eine hohe durchgehende Porosität in dieser Richtung erwünscht aber nicht zwingend ist.

Der Vorteil der erfindungsgemäßen Arbeitsweise läßt sich am besten anhand eines Ausführungsbeispiels zeigen, wie es nachfolgend unter Bezugnahme auf die angefügte Zeichnung beschrieben wird. Diese zeigt schematisch eine zylindrische Dreikammerelektrolysezelle (im Schnitt).

Diese im wesentlichen achssymmetrisch aufgebaute Zelle wird durch äußere Kunststoffscheiben

(z.B. aus Polyvinylidenfluorid) 1 und 2 zusammengehalten, an die sich nach innen zu die aus Graphit bestehenden Gehäusehälften 3 und 4 anschließen. Zwei Kupferringe 5 und 6 verstärken den Graphit und bilden gleichzeitig Stromanschlüsse. Die Gehäusehälften 3 und 4 mit den Kupferringen 5 und 6 sind durch den Zwischenkammer-  
rahmen aus Kunststoff mit Stützgerüst 12 elektrisch voneinander getrennt. Die Kathode 7  
und die Anode 8 sind als Durchflußelektroden ausgebildet und liegen an den als Kationenaustauschermembranen ausgebildeten Separatoren 9 und 10 an, welche die Zwischenkammer 11 begrenzen. Die Zuführung der Elektrolytströme  
ist auf der Zeichnung angegeben.

Die Separatoren 9 und 10 zwischen den einzelnen Zellkammern waren Kationenaustauschermembranen vom Typ NEOSEPTA C 66-5T, auf denen als Kathode ein platinierter Graphitfilz und als Anode ein Graphitfilz auflagen.

Zwischen den parallelen Membranen wurden als Stützgerüst verschiedene poröse Materialien angebracht. Der Membranabstand betrug 5 mm. Als Elektrolyt diente 50 gew.-%-ige Schwefelsäure in der Kathodenkammer, 50 gew.-%-ige Schwefelsäure + 0,15 gew.-% H<sub>2</sub>J (als Homogenkatalysator) + SO<sub>2</sub> (gesättigt, 1 bar) in der Anodenkammer und 30 bis 35 gew.-%-ige Schwefelsäure in der Zwischenkammer. Die Temperatur lag bei 90° C.

Aus den Strom-Spannungscharakteristiken der Elektrolysezelle und der einzelnen Elektroden (gegen eine Vergleichselektrode gemessen) kann der Ohmsche Innenwiderstand der Elektrolyse-

5 zelle berechnet werden. Dieser besteht allgemein im wesentlichen aus den Widerständen der Kationenaustauschermembranen, dem Wider-

10 stand des Elektrolyten in der Zwischenkammer und aus den Übergangswiderständen, die durch geringen Anpreßdruck der Elektroden auf die

Membranen oder der Kollektoren auf die Elektroden entstehen. Zusätzlich wird nun durch Anwendung eines in der Zwischenkammer gleichmäßig ver-

15 teilten Stützgerüsts gemäß der Erfindung der Ohmsche Widerstand der elektrolytdurchflossenen Zwischenkammer einerseits erhöht. Bei Verwendung eines Graphitfilzes mit ca. 95% freiem Volumen

als Stützgerüst ist diese Erhöhung des Ohmschen Innenwiderstandes jedoch nur so groß, daß

20 die andererseits durch Aufpressen der Elektroden bzw. Kollektoren auf die Kationenaustauschermembranen erzielte Verminderung des Ohmschen Innenwiderstandes diese kompensiert.

So beträgt der Ohmsche Widerstand der Elektro-

25 lysezelle ohne Stützgerüst ca.  $1 \text{ Ohm.cm}^2$  und mit Stützgerüst aus Graphitfilz ebenfalls ca.  $1 \text{ Ohm.cm}^2$ . Die Elektrolysespannung bei einer Stromdichte von  $200 \text{ mA/cm}^2$  vermindert sich gleichzeitig von 625 mV auf 565 mV,

30 bedingt durch die verbesserte katalytische



Wirkung des als Kathode auf die kathodenseitige Kationenaustauschermembran verstärkt aufgepreßten platiniierten Graphitfilzes.

- 5 Bei einem Vorversuch mit einer Schüttung aus groben Schnitzeln einer Kationenaustauschermembran vom Typ NEOSEPTA C 66-5T als Stützgerüst (freies Volumen ca. 30%) wurde trotz des geringen freien Volumens ebenfalls ein Ohmscher
- 10 Innenwiderstand der Elektrolysezelle von ca.  $1 \text{ Ohm.cm}^2$  erhalten. Dieser Ohmsche Innenwiderstand kann durch Vervollkommnung des Stützgerüsts aus Kationenaustauschermaterial und damit Erhöhung des freien Volumens weiter
- 15 verringert werden, wenn der spezifische Widerstand des Kationenaustauschermaterials größer ist als der spezifische Widerstand des durch die Zwischenkammer fließenden Elektrolyten. So beträgt z.B. der spezifische Widerstand
- 20 von 30 gew. %-iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $80^\circ\text{C}$  ca. 0,8 Ohm.cm, während der spezifische Widerstand des bereits sehr leitfähigen Materials NEOSEPTA C 66-5 T in 30 gew. %-iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $80^\circ\text{C}$  ca. 4 Ohm.cm beträgt.
- 25 Der Herstellung und Verwendung eines porösen Stützgerüsts aus Kationenaustauschermaterial, das von zwei fest aufgebrachten oder aufgeschweißten Folien aus dem gleichen oder ähnlichen Ionenaustauschermaterial begrenzt wird,
- 30 steht also von Seiten des Ohmschen Innenwiderstandes der Elektrolysezelle nichts entgegen.

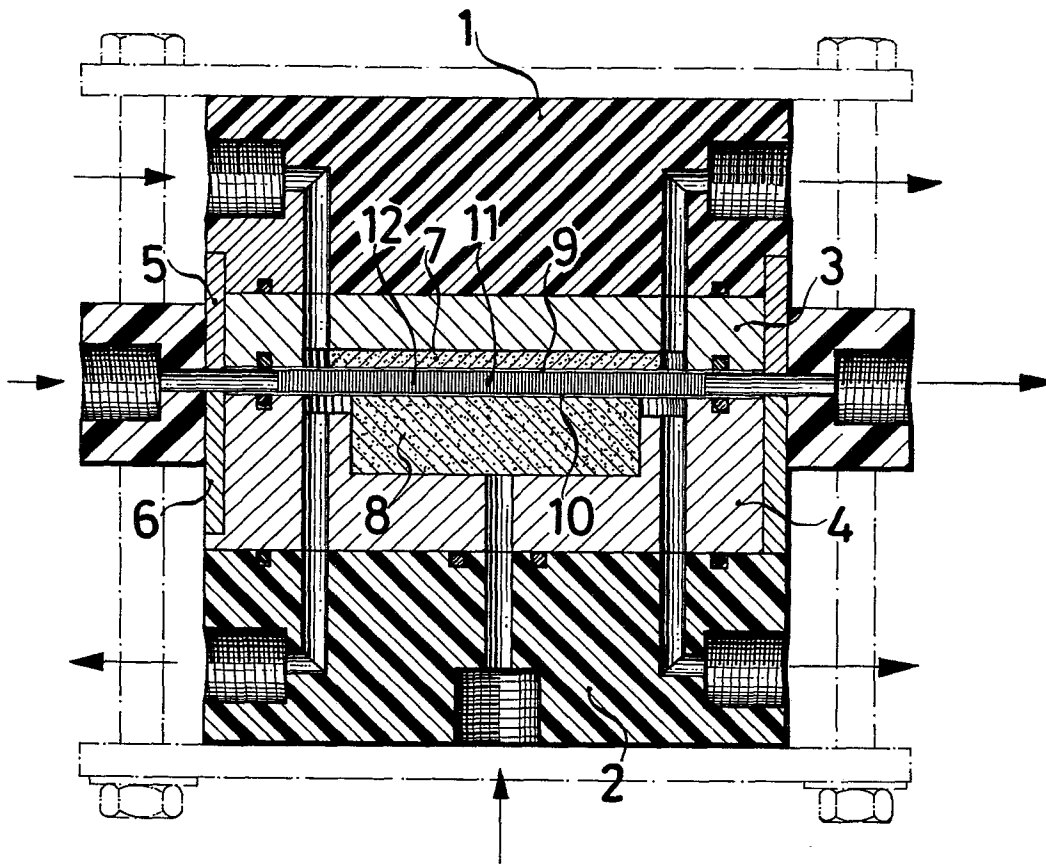
Kernforschungsanlage Jülich  
Gesellschaft mit beschränkter Haftung

Patentansprüche

1. Elektrolysezelle zur Produktion von Wasserstoff  
und Schwefelsäure aus Wasser und Schwefeldioxid  
mit einer elektrolytdurchströmten Zwischenkammer,  
die den Anoden- vom Kathodenraum trennt und von  
5 Separatoren in Form von Ionenaustauschermembranen  
begrenzt wird, g e k e n n z e i c h n e t durch  
ein poröses Stützgerüst (12) aus Graphit oder  
Ionenaustauschermaterial zwischen den Separatoren  
(9, 10).  
10
2. Elektrolysezelle nach Anspruch 1, gekennzeichnet  
durch ein die gesamte Zwischenkammer (11) ausfül-  
lendes poröses Stützgerüst (12) aus Graphit oder  
Ionenaustauschermaterial, an dem die Separatoren  
15 (9, 10) mit daran unmittelbar anschließenden  
Elektroden (7, 8) flächenhaft anliegen.
3. Elektrolysezelle nach Anspruch 2, gekennzeichnet  
durch ein Stützgerüst aus Graphit, an das die  
20 Separatoren mit daran unmittelbar anschließenden  
Elektroden angepreßt sind.
4. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis  
3, dadurch gekennzeichnet, daß das Stützgerüst (12)  
25 eine möglichst hohe durchgehende Porosität  
oder Durchlässigkeit aufweist.

5. Elektrolysezelle nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Stützgerüst aus dem gleichen Material besteht wie die Separatoren und mit letzteren fest verbunden ist.
- 5
6. Elektrolysezelle nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Stützgerüst (12) aus Ionenaustauschermaterial mit den Ionenaustauschermembranen (9, 10) verschweißt ist.
- 10
7. Elektrolysezelle nach einem der vorangehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch einen möglichst geringen Abstand zwischen den Separatormembranen (9, 10) der Zwischenkammer (11), wobei jedoch die Zwischenkammerstärke einen ausreichenden Elektrolytstrom zur Verhinderung eines Übertrittes von Schwefeldioxid vom Anoden- in den Kathodenraum zulassen soll.
- 15
- 20
8. Zwischenkammerstruktur für Elektrolysezellen, gekennzeichnet durch ein separatorbegrenztes Stützgerüst (12) aus Ionenaustauschermaterial mit fest angefügten Separatoren (9, 10) in Form von Ionenaustauschermembranen.
- 25
9. Zwischenkammerstruktur nach Anspruch 8, in Form von lagerfähig aufgestapelten bzw. aufgerollten Matten.
- 30

1/1





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0051845

Nummer der Anmeldung

EP 81 10 9469

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE              |                                                                                     |                   | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. <sup>1</sup> )                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
|-------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Kategorie                           | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | betrifft Anspruch |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| DA                                  | <u>DE - A - 1 546 717</u> (SIEMENS A.G.)                                            |                   | C 25 B 9/00<br>13/02                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| A                                   | <u>GB - A - 2 005 308</u> (KERNFORSCHUNGS-ANLAGE JULICH GmbH)                       |                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| A                                   | <u>FR - E - 87 850</u> (SIEMENS-SCHUCKERT-WERKE A.G.)                               |                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| -----                               |                                                                                     |                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|                                     |                                                                                     |                   | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. <sup>2</sup> )                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
|                                     |                                                                                     |                   | C 25 B 9/00<br>13/00<br>13/02                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|                                     |                                                                                     |                   | KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|                                     |                                                                                     |                   | X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A: technologischer Hintergrund<br>O: mündliche Offenbarung<br>P: Zwischenliteratur<br>T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D: in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L: aus andern Gründen angeführtes Dokument<br><br>&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |
| <input checked="" type="checkbox"/> | Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.          |                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| Recherchenort                       | Abschlußdatum der Recherche                                                         | Prüfer            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| Den Haag                            | 29-01-1982                                                                          | DEL PIERO         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |