

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **89200914.3**

51 Int. Cl.4: **C25B 13/00 , C25B 9/00**

22 Anmeldetag: **12.04.89**

30 Priorität: **05.05.88 DE 3815266**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.11.89 Patentblatt 89/45

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

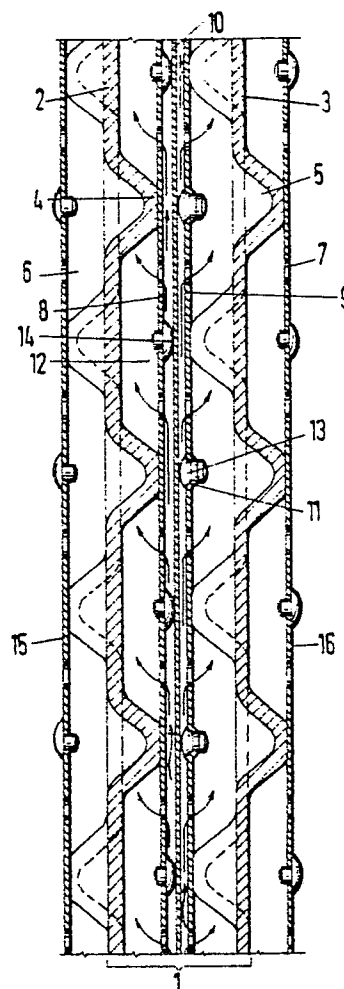
71 Anmelder: **METALLGESELLSCHAFT AG**
Reuterweg 14 Postfach 3724
D-6000 Frankfurt/M.1(DE)

72 Erfinder: **Wüllenweber, Heinz**
Schweinfurter Weg 22
D-6000 Frankfurt am Main(DE)
Erfinder: **Borchardt, Jürgen**

CH-1872 Troistorrents(CH)

54 **Elektrolyseur.**

57 Bei einem Elektrolyseur mit geometrisch hintereinander geschalteten Einzelzellen, jeweils bestehend aus zwei metallischen Trennwänden (2),(3) mit einem dazwischen angeordneten Diaphragma (10) und auf beiden Seiten des Diaphragmas mit Abstand angebrachten, mit Durchbrechungen versehenen Elektroden (8),(9), sind zum Schutz gegen Kurzschluß und Korrosion in den von der Elektrode und dem Diaphragma gebildeten Zwischenraum aus einem nicht-metallischen hochschmelzenden Hartstoff bestehende Distanzelemente (13),(14) eingefügt.



EP 0 340 820 A1

Elektrolyseur

Die Erfindung betrifft einen Elektrolyseur mit geometrisch hintereinander geschalteten Einzelzellen, jeweils bestehend aus zwei beidseitig mit Abstandsprofilen versehenen metallischen Trennwänden zu den nächsten Zellen, einem zwischen den Trennwänden angeordneten Diaphragma und auf beiden Seiten des Diaphragmas mit Abstand angebrachten, mit Durchbrechungen versehenen Elektroden, die mit den zum Diaphragma weisenden Abstandsprofilen der zugehörigen Trennwand unter Kontaktbildung verbunden sind.

Bei kommerziell angebotenen Elektrolyseuren sind mehrere Einzelzellen, bestehend aus einem mit jeweils einer metallischen, vorzugsweise waffelartig geprägten, vollständig vernickelten Blechwand zur benachbarten Zelle verbundenen Elektrodenpaar, das durch ein plattenförmiges Diaphragma getrennt ist, elektrisch und geometrisch hintereinander geschaltet. Die Trennwände sind in einen ringförmigen metallischen Rahmen eingesetzt. Auf jede metallische Trennwand ist anoden- und kathodenseitig jeweils ein vernickeltes und aktiviertes Stahldrahtgewebe oder ein ganz aus Nickel bestehendes Drahtgewebe als Elektrode aufgelegt und über die Gegenelektrode auf die Kuppenspitzen der waffelartigen Profilierung der Trennwand gedrückt. In den von den Elektroden gebildeten Zwischenraum ist als Diaphragma eine Asbestplatte eingefügt. Jede Trennwand arbeitet bipolar, d.h. sie trägt auf der einen Seite eine Kathode und auf der anderen Seite eine Anode. Die an den Elektroden entwickelten Gase strömen jeweils in dem Raum zwischen Elektrode und Trennwand nach oben und werden von dort abgeführt (Lurgi-Schnellinformation D 1073 November 1981 "Wasserstoff aus Wasser", Eigenverlag Frankfurt 1981).

Diese Ausführungsform einer Zelle hat die Anregung gegeben, mit zahlreichen nach außen konisch aufgeweiteten Durchbrechungen versehene Elektroden auf beiden Seiten des Diaphragmas aufzupressen, da man annahm, daß jede Verkleinerung des Elektrodenabstands den inneren Zellenwiderstand des Elektrolyseurs vermindere und damit den Energieverlust für den Stromtransport zwischen den Elektroden minimiere (Winter Z. J. und J. Nitsch: Wasserstoff als Energieträger, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York-Tokio 1986, S. 180/181). Die Gase werden zum größten Teil nur auf der dem Diaphragma abgewandten Seite entwickelt, da die dem Diaphragma zugewandte Seite durch einen dünnen Gasfilm zwischen Diaphragma und Elektrode weitgehend elektrisch isoliert ist und nicht an der Gaserzeugung teilnimmt. Die Stromlinien greifen also durch die Durchbrechungen der Elektrode auf deren Rückseite. Die dafür notwendige

Anzahl von Durchbrechungen vermindert die wirksame Elektrodenfläche um 20 bis 30 %, die Stromlinien sind unnötig lang und der Konzentrationsausgleich des Elektrolyten, beispielsweise aus 25 %iger Kalilauge gebildet, im Diaphragma eingeschränkt, da der Elektrolytaustausch behindert ist. Der Energieverlust kann so groß sein, daß er den durch die abstandslose Anordnung der Elektroden erreichbaren Energiegewinn vollständig kompensiert. Hinzu kommt, daß bei abstandsloser Elektrodenanordnung, die in aller Regel mit einer Dicke des Diaphragmas von 0,2 bis höchstens 0,5 mm verbunden ist, ein erhöhtes Risiko einer örtlichen Korrosion und/oder Überhitzung und damit die Gefahr der Zerstörung des Diaphragmas besteht, mit der Folge eines Kurzschlusses der Elektroden einer Zelle, was durch Schmelzen der metallischen Zellenteile schließlich zum Zusammenbruch einer ganzen Reihe von Zellen führen kann.

Solche örtlichen Kurzschlüsse können u.a. durch kleine metallische Partikel ausgelöst werden, die versehentlich beim Bau der Zellen zwischen Elektrode und Diaphragma eingeschlossen und in dieses hineingedrückt worden sind. Auch können kleine Fertigungsfehler bei der Herstellung der Diaphragmen und/oder Elektroden zu örtlicher Korrosion, Zusammenbruch des Diaphragmas und Kurzschluß der Elektroden führen.

Ferner sind aus der FR-PS 2 460 341 Netze aus isolierendem Werkstoff bekannt, die als Distanzhalter zwischen Elektroden und dem metallischen Diaphragma angeordnet sind, um im Sinne der Aufgabenstellung eine elektrische Isolierung zu bewirken. In nachteiliger Weise werden durch derartige Netze die Strömung des Elektrolyt-Gasblasen-Gemisches sowie der Elektrolytaustausch behindert.

Die vorstehend beschriebenen Probleme tauchen auch bei Zellen auf, bei denen die Elektroden durch Zwischenlagerung von sogenannten "Microspacern" in einem vergleichsweise sehr kleinen Abstand von 0,1 bis 0,2 mm zum Diaphragma gehalten sind (International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 13, No. 3, Pergamon Press, Oxford 1988, S. 148/149).

Es ist deshalb die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die eingangs beschriebene Zelle für einen Elektrolyseur so auszubilden, daß eine hohe Sicherheit gegen Kurzschluß und Korrosion gewährleistet und der Energieverbrauch gleich oder niedriger als der einer abstandslosen Elektrodenanordnung ist.

Gelöst ist diese Aufgabe dadurch, daß in den von der Elektrode und dem Diaphragma gebildeten Zwischenraum aus einem nicht-metallischen hoch-

schmelzenden Hartstoff bestehende, mit den Elektroden fest verbundene Distanzelemente eingefügt sind.

Im Rahmen der vorzugsweisen Ausgestaltung der Erfindung besitzt der von Diaphragma und Elektrode gebildete Zwischenraum eine Breite von wenigstens 0,3 bis 3,0 mm.

Die insbesondere aus oxid-keramischen Werkstoffen, wie z.B. Aluminium-, Nickel- und Zirkoniumoxid, bestehenden Distanzelemente behalten bei einem Kurzschluß trotz extrem hoher Temperaturen, von ggf. bis zur Schmelztemperatur der Elektroden, ihre Form bei und erfüllen im Falle einer Deformation der Elektroden und/oder der metallischen Trennwände ihre Funktion als Abstandhalter, so daß sich der Kurzschluß nicht ausweiten kann.

Um die Gefahr eines Kurzschlusses mit Sicherheit auszuschließen, ist es nach einem weiteren wesentlichen Merkmal der Erfindung angebracht, die mit einer Elektrode fest verbundenen Distanzelemente jeweils gegenüber den die Gegenelektrode tragenden Maxima der Abstandsprofile anzuordnen.

Als besonders vorteilhaft hat sich eine Elektrodendicke von 0,15 bis 0,40 mm und eine Diaphragmadicke von 0,15 bis 1,0 mm erwiesen.

Unabhängig davon fixieren die Distanzhalter im Zusammenwirken mit der federelastisch ausgebildeten Elektrode die genaue Lage des Diaphragmas und unterbinden damit Flatterbewegungen, die langfristig zur Zerstörung des Diaphragmas führen, d.h. sie erhöhen damit beträchtlich dessen Lebensdauer.

Im Hinblick auf die angestrebte Wirkung sowie einen Langzeiteinsatz hat sich ein aus einem dünnen Nickelnetz als tragender Struktur mit darauf aufgesinterten Schichten aus porösen oxid-keramischen Werkstoffen, wie z.B. Nickeloxid, bestehendes Diaphragma bewährt. Es ist jedoch auch möglich als Diaphragma eine Kunststoff-Folie zu verwenden.

Als besonders zweckmäßig erweist sich die Verwendung von Elektroden, die aus einer Nickelträgerschicht und einer diaphragmaseitig durch Kaltwalzplattieren einer Pulvermischung aus Carbonyl-Nickelpulver und Raney-Legierungspulver, die gesintert und nachfolgend katalytisch aktiviert ist, erzeugten Skelettstruktur aus Nickelwerkstoff mit darin eingelagertem Katalysator-Werkstoff aus der unlöslichen Komponente der Raney-Legierung bestehen.

Eine optimale Abstimmung der einzelnen Elemente jeder Zelle wird erreicht, wenn die aus Waffelblechen gebildeten metallischen Trennwände deckungsgleich hintereinander angeordnet und die Distanzelemente der einen Elektrode jeweils gegenüber den mit der Gegenelektrode verbundenen Kuppen eingefügt sind. Auf diese Weise werden sowohl die Elektroden untereinander als auch die

Trennwände unterschiedlichen Potentials auf Abstand gehalten. Durch die Vielzahl der Kontaktpunkte der Elektroden mit den Trennwänden ist es möglich, vergleichsweise dünnwandige und gleichzeitig elastische Elektroden einzusetzen, die bei den üblichen Betriebsstromstärken zwischen 1 und 10 kA/m² Elektrodenfläche einen niedrigen Spannungsabfall von nur wenigen Millivolt und somit niedrigen Energieverlust für die Stromverteilung von den Kontaktpunkten der Elektroden mit den Trennwänden ergeben.

Durch die erfindungsgemäße Anordnung der Elektroden ist eine turbulente Aufwärtsströmung des entwickelten Gases zwischen Elektrode und Diaphragma gegeben, wodurch der für die Zellenspannung und Dauerhaltbarkeit des Diaphragmas gleichermaßen wichtige Effekt des guten Konzentrations- und Temperatenausgleichs im Elektrolyten bewirkt wird.

Zweckmäßigerweise sind die Distanzelemente so gestaltet, daß sie einen kleinen Strömungswiderstand gegenüber der aufwärts gerichteten Strömung des Elektrolyt-Gasblasen-Gemisches und des nachströmenden Elektrolyten besitzen, um die vorteilhafte starke, aufwärts gerichtete turbulente Strömung nicht zu beeinträchtigen.

Die Erfindung ist in der Zeichnung beispielhaft als ausschnittsweiser Querschnitt durch eine Konstruktion einer bipolaren Einzelzelle dargestellt, die nachfolgend näher erläutert wird.

Die Zelle (1) wird von beiden Seiten durch ein waffelartiges Profil besitzende, vollständig vernickelte Blechwände (2,3), die in einen nicht dargestellten ringförmigen Rahmen eingesetzt sind, abgeschlossen. Auf die Kuppen (4,5) der Blechwände (2,3) sind mit Durchbrechungen (6,7) für den Durchtritt des entwickelten Gases versehene dünne Bleche (8,9) als Elektroden aufgelegt und mit diesen verschweißt. Die Elektroden (8,9) sind durch das plattenförmige Diaphragma (10) voneinander getrennt. Gegenüber den die eine Elektrode (8) bzw. (9) tragenden Kuppen (4) bzw. (5) der Blechwand (2) bzw. (3) besitzt die Gegenelektrode (9) bzw. (8) jeweils eine Durchbrechung (11) bzw. (12), in die ein aus Aluminiumoxid geformtes Distanzelement (13) bzw. (14) eingedrückt ist, so daß zwischen dem Diaphragma (10) und den Elektroden (8,9) jeweils ein definierter Abstand besteht. Die mit den Blechwänden (2,3) verbundenen Elektroden (15,16) bilden einen Teil der benachbarten Zellen.

Ansprüche

1. Elektrolyseur mit geometrisch hintereinander geschalteten Einzelzellen, jeweils bestehend aus zwei beidseitig mit Abstandsprofilen versehenen metallischen Trennwänden zu den nächsten Zellen,

einem zwischen den Trennwänden angeordneten Diaphragma und auf beiden Seiten des Diaphragmas mit Abstand angebrachten, mit Durchbrechungen versehenen Elektroden, die mit den zum Diaphragma weisenden Abstandsprofilen der jeweils zugehörigen Trennwand unter Kontaktbildung verbunden sind, dadurch gekennzeichnet, daß in den von der Elektrode (8,9) und dem Diaphragma (10) gebildeten Zwischenraum aus einem nicht-metallischen hochschmelzenden Hartstoff bestehende, mit den Elektroden fest verbundene Distanzelemente (13,14) eingefügt sind.

2. Elektrolyseur nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der von der Elektrode (8,9) und dem Diaphragma (10) gebildete Zwischenraum eine Breite von wenigstens 0,3 bis 3,0 mm besitzt.

3. Elektrolyseur nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Distanzelemente (13,14) aus oxid-keramischen Werkstoffen, wie z.B. Aluminium-, Nickel- und Zirkoniumoxid, bestehen.

4. Elektrolyseur nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die mit einer Elektrode (8) bzw. (9) fest verbundenen Distanzelemente (13,14) jeweils gegenüber den die Gegenelektrode (9) bzw. (8) tragenden Maxima der Abstandsprofile angeordnet sind.

5. Elektrolyseur nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektroden (8,9) eine Dicke von 0,15 bis 0,40 mm und das Diaphragma (10) eine Dicke von 0,15 bis 1,0 mm besitzen.

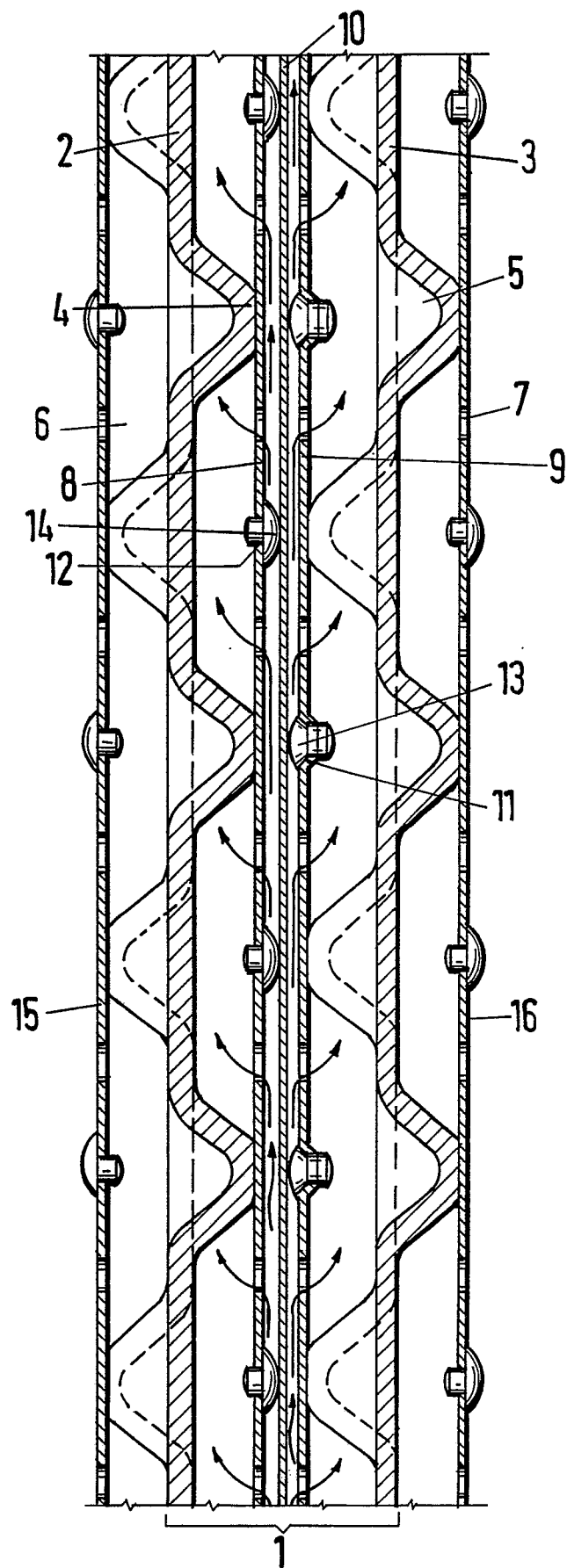
6. Elektrolyseur nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Diaphragma (10) aus einem dünnen Nickelnetz als tragender Struktur mit darauf aufgesinterten Schichten aus porösen oxid-keramischen Werkstoffen, wie beispielsweise Nickeloxid, besteht.

7. Elektrolyseur nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Diaphragma (10) aus einer Kunststoff-Folie besteht.

8. Elektrolyseur nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrode (8,9) aus einer Nickelträgerschicht und einer diaphragmaseitig durch Kaltwalzplattieren einer Pulvermischung aus Carbonyl-Nickelpulver und Raney-Legierungspulver sowie durch Sintern und durch nachfolgende katalytische Aktivierung erzeugten Skelettstruktur aus Nickelwerkstoff mit darin eingelagertem Katalysator-Werkstoff aus der unlöslichen Komponente der Raney-Legierung besteht.

9. Elektrolyseur nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die metallischen Trennwände durch Waffelbleche gebildet sind, deren mit den Elektroden verschweißten Kuppen dekungsgleich hintereinander angeordnet und die Distanzelemente der einen Elektrode jeweils ge-

genüber den Kuppen der Gegenelektrode eingefügt sind.





EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
Y	EP-A-0 056 503 (METALLGESELLSCHAFT AG) * Seite 6; Ansprüche; Figuren * ---	1-3	C 25 B 13/00 C 25 B 9/00
Y	US-A-4 158 085 (YARDNEY ELECTRIC CORP.) * Spalte 2, Zeilen 38-50; Figuren 1-7 * ---	1-3	
A	EP-A-0 206 032 (KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH) * Seite 5, Zeilen 16-32; Figur 1 * ---	5,6	
A	US-A-4 194 961 (ERCO INDUSTRIES) * Spalte 3, Anspruch 1; Figuren 1-4 * ---	1	
A	DE-A-2 600 345 (H.T. HYDROTECHNIK) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 25 B 13 C 25 B 9
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 20-06-1989	Prüfer GROSEILLER PH.A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			