

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer: **0 048 505 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45)

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
30.05.84

(51)

Int. Cl.³: **C 25 D 5/56, C 25 D 7/06**

(21)

Anmeldenummer: **81200856.3**

(22)

Anmeldetag: **30.07.81**

(54)

Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Beschichtung eines Feststoffelektrolyten mit einem katalytisch aktiven Metall.

(30)

Priorität: **19.09.80 CH 7049/80**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.03.82 Patentblatt 82/13

(45)

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
30.05.84 Patentblatt 84/22

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR IT LI

(56)

Entgegenhaltungen:
DE - A - 2 647 108
DE - A - 2 821 271
FR - A - 2 438 692

(73)

Patentinhaber: **BBC Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Cie., Haselstrasse, CH-5401 Baden (CH)**

(72)

Erfinder: **Bänziger, Robert, Buchhaldenstrasse 2, CH-5442 Fislisbach (CH)**
Erfinder: **Christen, Hans-Jörg, Rosenstrasse 6, CH-5417 Untersiggenthal (CH)**
Erfinder: **Stucki, Samuel, Dynamostrasse 1, CH-5400 Baden (CH)**

EP 0 048 505 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung geht aus von einem Verfahren zur kontinuierlichen Beschichtung eines Feststoffelektrolyten nach der Gattung des Anspruchs 1 und einer Vorrichtung nach der Gattung des Anspruchs 4.

In der wässrigen Elektrolyse, insbesondere bei der Herstellung von Wasserstoff durch Wasserzersetzung werden immer mehr Feststoffelektrolyten auf der Basis organischer Kunststoffe eingesetzt. Es erweist sich als notwendig, derartige Feststoffelektrolyte, welche in der Regel als Folien vorliegen, mit einem geeigneten Elektrokatalysator, meist einem Platinmetall zu beschichten. Ein derartiges Beschichtungsverfahren, welches auf einer elektrolytischen Abscheidung des betreffenden Metalls beruht, sowie eine entsprechende Apparatur ist aus der DE-OS 28 21 271 bekannt. Dabei wird die zu beschichtende Kunststoff-Folie zunächst mit einer wässrigen Metallsalzlösung imprägniert und dann in eine Sandwich-Elektrolysezelle eingesetzt und einer Elektrolyse unterworfen, wobei das Metall kathodenseitig abgeschieden wird.

Verfahren und Apparatur der beschriebenen Art genügen wohl Laboratoriumszwecken und kleineren Abmessungen. Bei der Beschichtung grossflächiger Folien und grosser Mengen ergeben sich Schwierigkeiten, vor allem bezüglich Einhaltung der Badtemperatur und Gleichmässigkeit des Elektrolyseprozesses. Zudem wäre eine derartige Methode wenig wirtschaftlich. Es besteht daher ein Bedürfnis, das Verfahren zu verbessern und eine geeignetere Apparatur vorzuschlagen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren sowie eine Vorrichtung zur kontinuierlichen Beschichtung eines Feststoffelektrolyten mit einem katalytisch aktiven Metall anzugeben, wodurch eine einwandfreie und gleichmässige Abscheidung auch auf grossflächigen Folien in einfacher und wirtschaftlicher Weise gewährleistet wird. Es soll dadurch insbesondere eine industrielle Grossproduktion ermöglicht werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss durch die Merkmale der Ansprüche 1 und 4 gelöst.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden, durch Figuren erläuterten Ausführungsbeispiele beschrieben.

Dabei zeigt:

Fig. 1 einen schematischen Querschnitt durch eine Ausführung der Vorrichtung,

Fig. 2 einen halbschematischen Längsschnitt durch eine Ausführung der Vorrichtung,

Fig. 3 einen schematischen Querschnitt durch eine andere Ausführung der Vorrichtung.

In Fig. 1 ist eine zur Durchführung des Verfahrens geeignete erste Vorrichtung schematisch dargestellt. In einer rechteckigen Wanne 1, welche beispielsweise aus Polypropylen bestehen kann, befindet sich ein Wasserbad 2 (destilliertes, bzw. vollentsalztes Wasser). Als Elektroden dienen die beiden Walzen 4 und 5, wobei diese zweckmässigerweise horizontalachsig angeord-

net sind. Die als Anode dienende untere Walze 4, welche bevorzugt aus platinisiertem Titan besteht, wird vom Wasserbad 2 vollständig überflutet, während die als Kathode wirkende obere Walze 5, die vorteilhafterweise aus korrosionsbeständigem Stahl besteht, nur im Elektrolysebereich in das Wasser eintaucht. Der zu beschichtende Feststoffelektrolyt 3, welcher als Folie vorliegt, befindet sich unter Zwischenschaltung eines Filzes 6 aus Kohlenstoff zwischen den beiden Walzen 4 und 5. Der Filz 6 ist auf der Kathodenseite angeordnet, umhüllt im vorliegenden Beispiel die Walze 5 coaxial und rotiert synchron mit der Walze. Er ist mit letzterer beispielsweise mittels Kunststoffkleber (Epoxyharz) fest verbunden. Die Anpresskraft ist durch einen vertikalen Pfeil F angedeutet.

Fig. 2 stellt einen halbschematischen Längsschnitt durch eine Ausführung der Vorrichtung dar. In einer rechteckförmigen Wanne 1 aus Polypropylen ist ein Rahmen 7 des Walzengerüsts eingebaut, in welchem eine als Anode dienende untere Walze 4 aus platinisiertem Titan fest gelagert ist. Sie wird über einen Antriebsmotor 10 angetrieben. Eine als Kathode dienende obere Walze 5 aus rostfreiem Stahl, welche einen Filz 6 aus Kohlenstoff als fest mit Kunstharz aufgeklebte Ummantelung besitzt, ist vertikal verschiebbar in isolierten Lagern 8 gelagert, welche sich ihrerseits über Federn 9 auf dem Rahmen 7 abstützen. Der Anpressdruck der Walze 5 kann durch Wahl der Federvorspannung, welche über die Befestigungsschrauben eingestellt werden kann, den jeweiligen Verhältnissen optimal angepasst werden. Die Federkraft ist durch vertikal nach unten gerichtete Pfeile F angedeutet. Die Walzen 4, 5 sind mit Stromzuführungen 11, 12 versehen. 3 stellt den Querschnitt des zu beschichtenden Feststoffelektrolyten in Form einer Folie dar. Das Niveau des Wasserbades 2 (destilliertes bzw. vollentsalztes Wasser) ist nicht wesentlich. Das Wasser kann die obere Walze teilweise oder ganz bedecken. Die Apparatur ist nicht massstäblich gezeichnet. Insbesondere kann die Walzenbreite im Verhältnis zur Darstellung ein Vielfaches betragen und richtet sich nach der Breite der zu beschichtenden Folie.

Fig. 3 zeigt einen schematischen Querschnitt durch eine andere Ausführung der Vorrichtung. Die Wanne 1, das Wasserbad 2, der als Folie vorliegende Feststoffelektrolyt 3 sowie die als Anode (positiver Pol) dienende untere Walze 4 entsprechen weitgehend der Anordnung gemäss Fig. 1. Die obere, als Kathode wirkende Walze 5 trägt jedoch keine Ummantelung, sondern der Filz 6 aus Kohlenstoff wird lediglich lose zwischen Feststoffelektrolyt 3 und Walze 5 kathodenseitig hineingelegt und im Bereich der Walzen planparallel zum Feststoffelektrolyten 3 geführt. Diese Anordnung erlaubt ein rasches Auswechseln des Filzes 6, falls die Umstände es erfordern (andere Dimensionen, z.B. Dicke, physikalisch-chemische Beschaffenheit, Abnutzung etc.).

Die Erfindung ist nicht auf die in den Figuren dargestellten Ausführungen beschränkt. Das

Prinzip der Walzen lässt sich auch durch andere Anordnungen verwirklichen. Beispielsweise können die Walzen auch vertikalachsig oder schief (unter einem Winkel zur Horizontalen) angeordnet sein.

Verfahrensbeispiel

Siehe Fig. 1 und Fig. 2.

Eine getrocknete Folie aus Feststoffelektrolyt 1 (Basis: perfluorierte Sulfonsäure: Handelsname «Nafion» von Du Pont de Nemours) mit einer quadratischen Fläche von 250 mm Seitenlänge und einer Dicke von 0,2 mm wurde in einer Lösung von 0,5 Gew.-% Pt (NH₃)₂ (NO₂)₂ (Diamminplatindinitrit) in destilliertem Wasser bei 90 °C während 30 Min. imprägniert. Nach der Imprägnierung wurde die Folie aus der Lösung entfernt und mit destilliertem Wasser abgespült. Daraufhin wurde die Folie in der Vorrichtung gemäss Fig. 2 einem Elektrolyseprozess unterworfen, indem sie zwischen den Walzen 4 und 5 durchgeführt wurde. Die Abscheidung der metallischen Platinschicht auf der Kathodenseite erfolgte unter folgenden Bedingungen:

Totale Anpresskraft 2F der Federn:	220 N
Stromstärke:	30 A
Umdrehungsgeschwindigkeit der unteren Walze:	0,17/min
Entsprechende Vorschubgeschwindigkeit der Folie:	1,6 cm/min
Wasserbadtemperatur:	25 °C

Nach beendetem Abscheidungsprozess wurde die Feststoffelektrolyt-Folie zwecks Entfernung des nicht umgesetzten Platinkomplexsalzes in 1 N Salzsäure ausgekocht. Die Belegungsdichte der abgeschiedenen Platinschicht betrug ca. 0,5 mg/cm₂.

Selbstverständlich ist das Verfahren nicht auf das vorgenannte Beispiel beschränkt. Grundsätzlich können alle katalytisch aktiven Metalle aus geeigneten Salzlösungen auf diese Art und Weise kontinuierlich auf der Oberfläche eines Feststoffelektrolyten abgeschieden werden. Dabei kann als Variante auch das mit der Vorrichtung gemäss Fig. 3 erzielbare Verfahren zur Anwendung kommen.

Durch das erfindungsgemässe Verfahren und die erfindungsgemässe Vorrichtung wird die kontinuierliche und grossflächige Beschichtung von Feststoffelektrolyten mit katalytisch aktiven Metallen, insbesondere Edelmetallen ermöglicht, wobei fest haftende Oberflächenschichten grosser Gleichmässigkeit erhalten werden.

Bezeichnungsliste

- 1 Wanne
- 2 Wasserbad
- 3 Feststoffelektrolyt (Folie)
- 4 Untere Walze (Anode)
- 5 Obere Walze (Kathode)
- 6 Filz aus Kohlenstoff
- 7 Rahmen des Walzengerüstes

8 Isoliertes Lager der oberen Walze

9 Feder

10 Antriebsmotor

11 Stromzuführung zur unteren Walze (positiver Pol)

12 Stromzuführung zur oberen Walze (negativer Pol)

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Beschichtung eines Feststoffelektrolyten (3) mit einem katalytisch aktiven Metall, wobei der als Folie vorliegende Feststoffelektrolyt (3) getrocknet, in einer das Metall als Salz enthaltenden Lösung behandelt, daraufhin in destilliertem Wasser gespült und schliesslich einem Elektrolysevorgang in einer mit destilliertem Wasser konstanter Temperatur gespeisten und unter konstanter Stromdichte stehenden Zelle unterworfen wird, dadurch gekennzeichnet, dass der Feststoffelektrolyt (3) in einem Wasserbad (2) zwischen zwei als Elektroden ausgebildeten Walzen (4, 5) unter Zwischenschaltung eines Filzes (6) aus Kohlenstoff auf der Kathodenseite durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Filz (6) aus Kohlenstoff mit der als Kathode ausgebildeten Walze (5) eine koaxiale Einheit bildet und mit ihr synchron rotiert.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Filz (6) aus Kohlenstoff in losem Zustand vorliegt und im Bereich der Walzen (4, 5) planparallel mit dem Feststoffelektrolyten (3) auf der Kathodenseite zwischen den Walzen (4, 5) durchgeführt wird.

4. Vorrichtung zur kontinuierlichen Beschichtung eines Feststoffelektrolyten (3) mit einem katalytisch aktiven Metall, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus einer ein Wasserbad (2) bestehend aus destilliertem Wasser enthaltenden Wanne (1), einer als Anode dienenden Walze (4), einer als Kathode dienenden Walze (5) und einem auf der Kathodenseite angeordneten Filz (6) aus Kohlenstoff besteht.

5. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Filz (6) aus Kohlenstoff die Walze (5) koaxial umschliesst und mit ihr mittels Kunstharz fest verbunden ist.

6. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Filz (6) aus Kohlenstoff in losem Zustand vorliegt und im Bereich der Walzen (4, 5) zum Feststoffelektrolyten (3) eine planparallele Lage einnimmt.

7. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die als Anode dienende Walze (4) unten angeordnet ist und vom Wasserbad (2) vollständig überflutet ist, während die als Kathode dienende Walze (5) oben angeordnet ist und teilweise oder vollständig in das Wasserbad (2) eintaucht.

8. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die untere Walze (4) aus platinisiertem Titan und die obere Walze (5) aus korrosionsbeständigem Stahl besteht.

9. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch ge-

kennzeichnet, dass die Wanne (1) aus Polypropylen besteht, rechteckige Form aufweist und dass sich in ihrem Innern ein rechteckiger Rahmen (7) des Walzengerüstes befindet, in welchem eine untere Walze (4) fest gelagert und von einem Antriebsmotor (10) getrieben ist, und dass eine vertikal bewegliche obere Walze (5), welche über isolierte Lager (8) und einstellbare Federn (9) im Rahmen (7) angeordnet ist, sowie Stromzuführungen (11, 12) vorgesehen sind.

Revendications

1. Procédé d'enduction en continu d'un électrolyte de matière solide (3) avec un métal catalytiquement actif, l'électrolyte de matière solide (3) sous forme d'une feuille étant séché, traité dans une solution contenant le métal sous forme d'un sel, puis rincé dans de l'eau distillée et enfin, soumis à un processus d'électrolyse dans une cellule alimentée en eau distillée à température constante et se trouvant sous une intensité de courant constante, caractérisé en ce que l'électrolyte de matière solide (3) défile dans un bain d'eau (2) entre deux cylindres (4, 5) constituant des électrodes, tout en intercalant un feutre (6) en carbone sur la face cathodique.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le feutre (6) en carbone forme, avec le cylindre (5) faisant office de cathode, une unité coaxiale avec laquelle il tourne en synchronisme.

3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le feutre (6) en carbone est à l'état libre et défile, dans la zone des cylindres (4, 5), dans un plan parallèle à l'électrolyte de matière solide (3) sur le côté cathodique entre les cylindres (4, 5).

4. Dispositif pour l'enduction en continu d'un électrolyte de matière solide (3) avec un métal catalytiquement actif, caractérisé en ce qu'il comprend une cuve (1) contenant un bain d'eau (2) constitué d'eau distillée, un cylindre (4) faisant office d'anode, un cylindre (5) faisant office de cathode, ainsi qu'un feutre (6) en carbone disposé sur le côté cathodique.

5. Dispositif suivant la revendication 4, caractérisé en ce que le feutre (6) en carbone entoure coaxialement le cylindre (5) avec lequel il est lié fermement au moyen d'une résine synthétique.

6. Dispositif suivant la revendication 4, caractérisé en ce que le feutre (6) en carbone est à l'état libre tandis que, dans la zone des cylindres (4, 5), il prend une position parallèle au plan de l'électrolyte de matière solide (3).

7. Dispositif suivant la revendication 4, caractérisé en ce que le cylindre (4) faisant office d'anode est disposé dans le bas et est complètement noyé dans le bain d'eau (2), tandis que le cylindre (5) faisant office de cathode est disposé dans le haut et plonge partiellement ou complètement dans le bain d'eau (2).

8. Dispositif suivant la revendication 4, caractérisé en ce que le cylindre inférieur (4) est réalisé en titane platiné, tandis que le cylindre supérieur (5) est réalisé en acier résistant à la corrosion.

9. Dispositif suivant la revendication 4, caracté-

risé en ce que la cuve (1) est réalisée en polypropylène et a une forme rectangulaire tandis que, à l'intérieur de cette cuve, se trouve un bâti rectangulaire (7) de la cage des cylindres où un cylindre inférieur (4) est monté fermement et est entraîné par un moteur (10), ce dispositif comportant également un cylindre supérieur (5) pouvant se déplacer verticalement et installé dans le bâti (7) à l'intervention de paliers isolés (8) et de ressorts réglables (9), de même que des alimentations en courant (11, 12).

Claims

1. A process for continuously coating a solid-state electrolyte (3) with a catalytically active metal, the solid-state electrolyte (3) present as a sheet being dried, being treated in a solution which contains the metal as a salt, then being rinsed in distilled water and finally being subjected to an electrolysis step in a cell which is fed with distilled water of constant temperature and is subject to a constant current density, characterised in that the solid-state electrolyte (3) is, in a water bath (2), passed through between two rolls (4, 5) formed as electrodes, with the interposition of a felt (6) of carbon on the cathode side.

2. Process according to Claim 1, characterised in that the felt (6) of carbon forms a coaxial unit with the roll (5) formed as the cathode and rotates synchronously with the latter.

3. Process according to Claim 1, characterised in that the felt (6) of carbon is in a loose state and, in the region of the rolls (4, 5), is passed through plane-parallel with the solid-state electrolyte (3) on the cathode side between the rolls (4, 5).

4. Apparatus for continuously coating a solid-state electrolyte (3) with a catalytically active metal, characterised in that it comprises a water bath (2), consisting of a trough (1) containing distilled water, a roll (4) serving as the anode, a roll (5) serving as the cathode and a felt (6) of carbon, which is arranged on the cathode side.

5. Apparatus according to Claim 4, characterised in that the felt (6) of carbon coaxially surrounds the roll (5) and is rigidly joined to the latter by means of synthetic resin.

6. Apparatus according to Claim 4, characterised in that the felt (6) of carbon is in a loose state and, in the region of the rolls (4, 5), assumes a position which is plane-parallel to the solid-state electrolyte (3).

7. Apparatus according to Claim 4, characterised in that the roll (4) serving as the anode is arranged at the bottom and is completely flooded by the water bath (2), whilst the roll (5) serving as the cathode is arranged at the top and is immersed partially or completely into the water bath (2).

8. Apparatus according to Claim 4, characterised in that the lower roll (4) consists of platinised titanium and the upper roll (5) consists of corrosion-resistant steel.

9. Apparatus according to Claim 4, characterised in that the trough (1) consists of polypropylene and has a rectangular shape and that, in its

interior, there is a rectangular frame (7) of the roll structure, in which a lower roll (4) is firmly mounted and driven by a drive motor (10), and that a vertically movable upper roll (5), which is

arranged in the frame (7) by means of insulated bearings (8) and adjustable springs (9), and current leads (11, 12) are provided.

- 1/2 -

FIG.1

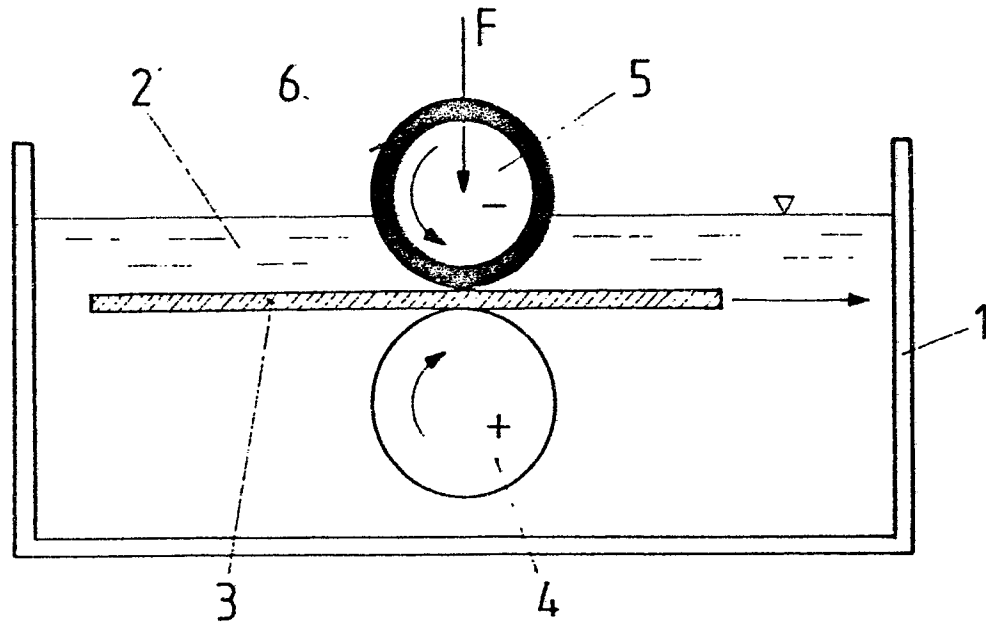
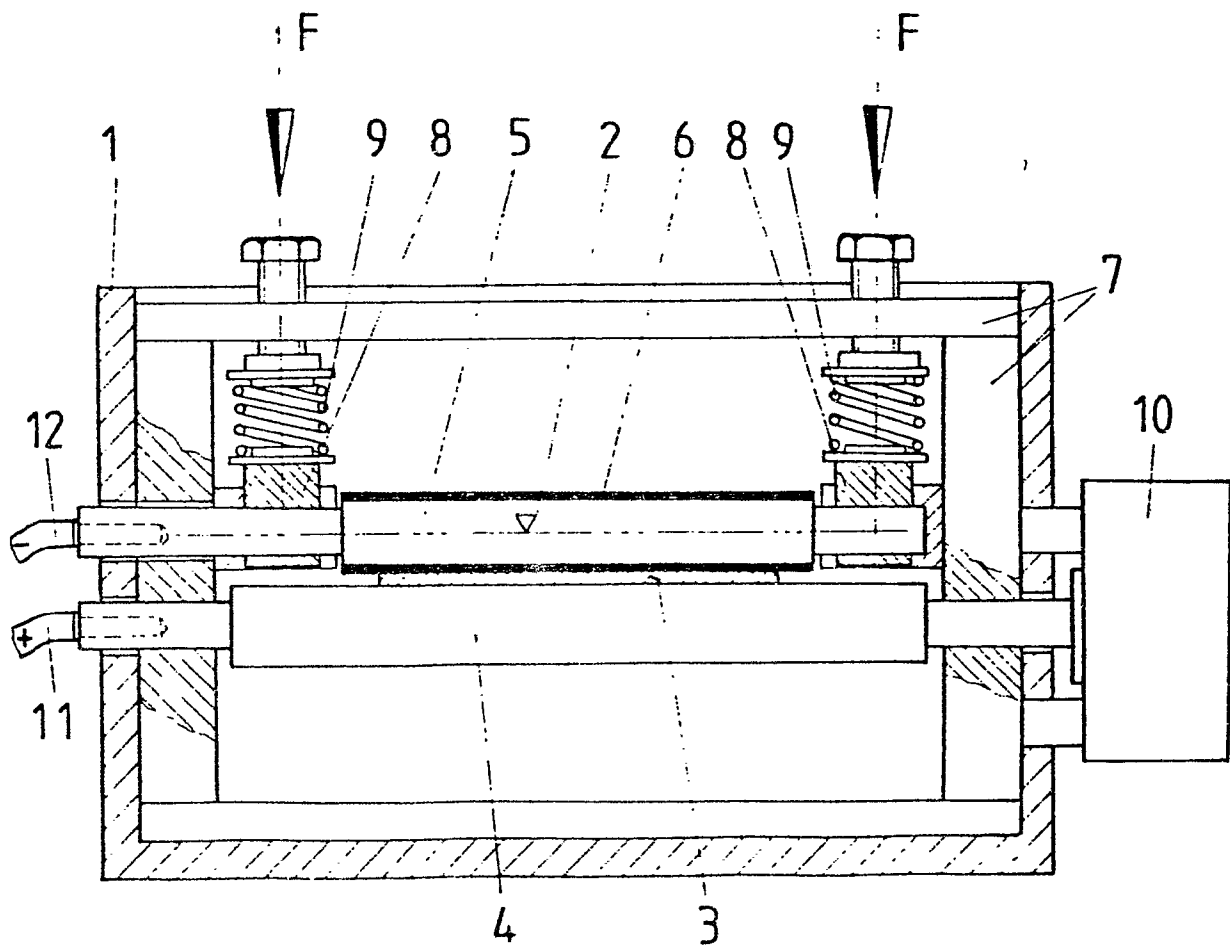


FIG.2



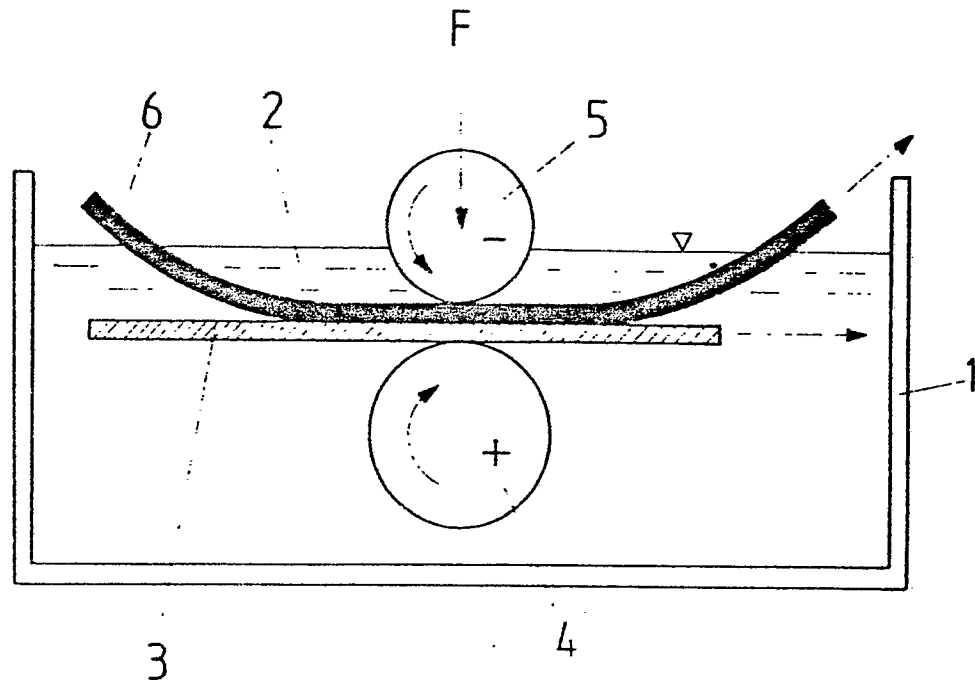


FIG. 3