



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 101 30 441 B4** 2005.01.05

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **101 30 441.2**
(22) Anmeldetag: **23.06.2001**
(43) Offenlegungstag: **27.03.2003**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **05.01.2005**

(51) Int Cl.7: **H01M 4/88**
C25B 11/08

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden.

(71) Patentinhaber:

Uhde GmbH, 44141 Dortmund, DE; Gaskatel GmbH, 34123 Kassel, DE

(74) Vertreter:

Patent- und Rechtsanwälte Meinke, Dabringhaus und Partner GbR, 44141 Dortmund

(72) Erfinder:

Janowitz, Kosmas, Dr., 44269 Dortmund, DE; Dresel, Torsten, 58093 Hagen, DE; Woltering, Peter, 48485 Neuenkirchen, DE; Beckmann, Roland, 44534 Lünen, DE; Steinmetz, Thomas, 44139 Dortmund, DE; Kiefer, Randolf, Dr., 44892 Bochum, DE; Dulle, Karl-Heinz, 59399 Olfen, DE; Funck, Frank, 45472 Mülheim, DE; Kohnke, Hans-Joachim, Dr., 34123 Kassel, DE

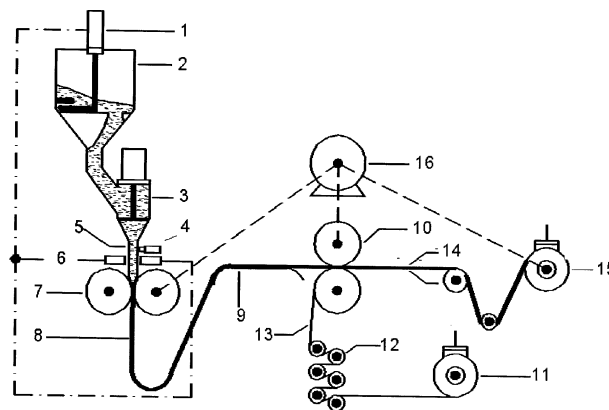
(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 34 37 472 C2
DE 33 31 699 C2
US 45 85 711 A

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Herstellen von Gasdiffusionselektroden**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung von Gasdiffusionselektroden, ausgehend von einem Silberkatalysator, Silber auf PTFE oder damit vermischt, in Pulverform, dadurch gekennzeichnet, dass

- das Porensystem des pulverförmigen Silberkatalysators mit einer benetzenden Flüssigkeit gefüllt,
- das so erhaltene Pulver mit einem dimensionsstabilen Feststoff vermischt wird, wobei die Korngröße des zusätzlichen Feststoffes größer ist, als die Korngröße des Silberkatalysators,
- diese Masse in einem ersten Kalanderschnitt zu einem homogenen Katalysatorband ausgeformt wird und
- in einem zweiten Kalanderschnitt ein elektrisch leitfähiges Ableitermaterial in das Katalysatorband eingeprägt wird.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von porösen Gasdiffusionselektroden der in Anspruch 1 angegebenen Gattung. Eine solche Gasdiffusionselektrode kann z.B. auf einem katalytisch aktiven Silber oder Silberlegierungen für den Einsatz in elektrochemischen Zellen, insbesondere der Chlor-Alkali-Elektrolyse, oder alkalischen Brennstoffzellen basieren.

Stand der Technik

[0002] In elektrochemischen Zellen wird die Reduktion von Sauerstoff an Platin, Silber oder auch Kohlenstoff durchgeführt. Platin ist sowohl in saurer als auch in alkalischer Umgebung einsetzbar, wohingegen Silber und Kohlenstoff nur in alkalischen Elektrolyten korrosionsstabil sind. Jedoch tritt im Falle des Silberkatalysators auch in alkalischen Medien eine rasche Deaktivierung auf, die durch Umlagerung der oxidischen Oberfläche des Silbers erklärt wird. (Texas Instruments, US 35 05 120 A). Es ist vielfach versucht worden, den korrosiven Angriff des Silbers durch geeignete Legierungspartner zu vermindern. Dabei sind sowohl Legierungen mit edleren Materialien Platin (US 4 585 711 A), Palladium (DE 33 31 699 C2), Gold und Quecksilber (DE 20 21 009 A), aber auch mit unedleren Stoffen, wie Nickel (DE 15 46 728 C3), Kupfer und anderen bekannt. Es ist auch versucht worden, eine Stabilisierung des Silbers sowohl durch Veredelung als auch durch anodischen Korrosionsschutz (Lokalelement) zu erreichen. Bei der Korrosion bildet sich zunächst eine Silberoxid-Oberfläche. Weil Silberoxid in Laugen relativ gut löslich ist, kann damit eine Umordnung des Silberkristalls stattfinden. In der **Abb. 2** und **3** sind REM-Aufnahmen von Silberselektroden vor und nach Betrieb dargestellt. Sehr deutlich ist die Abnahme der inneren Porenstruktur zu erkennen. Die katalytische Aktivität sinkt.

[0003] Neben der Stabilisierung muss das Verfahren zur Herstellung eines aktiven Silberkatalysators auch gewährleisten, dass die aktive Oberfläche des Silbers hinreichend groß ist, d.h. die Korngröße des Silbers möglichst klein ist. So ist zum Beispiel aus der Schrift (US 3 668 101 A) bekannt, dass sehr aktive Silberkatalysatoren bei Teilchendurchmesser von 5 bis 10 µm Größe erreicht werden.

[0004] Weiterhin sind Verfahren bekannt, bei denen versucht wird, kleinste Teilchen von stabilen Silberlegierungen herzustellen. Hinreichend kleine Silberpartikel werden in Fällungsprozeduren erzeugt. Neben der Kontrolle des pH-Wertes, der Temperatur und der Übersättigung, spielen sogenannte Kristallisationskeime eine herausragende Rolle, um kleinste Silberpartikel herzustellen. Bekannt ist ein Verfahren (EP 0 115 845 A2), bei dem eine Mischung aus Silbernitrat

und Quecksilbernitrat auf einer PTFE-Dispersion durch Zugabe von Kalilauge niedergeschlagen wird. Hiermit wird ein Silberamalgam mit kleinstem Teilchendurchmesser hergestellt.

[0005] Um aus diesen Katalysatoren sogenannte Gasdiffusionselektroden herzustellen, wie sie in Brennstoffzellen oder in der Chlor-Alkali-Elektrolyse benötigt werden, müssen die Pulver zu einer homogenen, flächigen Elektrode verarbeitet werden. Diese Elektrode muss elektrisch leitend sein und sowohl den Eintritt von Elektrolyt als auch Gas ermöglichen. Es müssen also Bereiche der Elektrode benetzt werden können, wohingegen andere Bereiche vor Benetzung geschützt werden müssen. Eine Lösung dieses Problems wurde mit einer biporösen Porenstruktur dargestellt. Der Elektrolyt kann zunächst mühelos sowohl in die kleinen als auch in die großen Poren eindringen. Durch einen Überdruck des Gases oder die Gravitationskraft wird der Elektrolyt wieder aus den größeren Poren entfernt. Solche biporösen Strukturen arbeiten nur dann zufriedenstellend, wenn eine Druckdifferenz zwischen Gasraum und Elektrolytraum vorliegen kann. Ob sich solche Druckdifferenzen aufbauen können, wenn im Elektrolyten eine Membran die Anode und Kathode voneinander trennt, ist fraglich. Damit werden diese Elektroden in der Chlor-Alkali-Elektrolyse oder in Brennstoffzellen mit alkalischen Membranen nicht verwandt werden können.

[0006] Daher wurde versucht, über die Materialeigenschaften ein biporöses Porensystem aufzubauen. Das heißt, man benötigt hydrophile und hydrophobe Materialien. Geeignete hydrophobe Materialien sind einige Thermoplaste – wie zum Beispiel Polytetrafluorethylen. Die genannten Katalysatoren und eben auch das Silber sind stets hydrophil. Mischt man also Silber und PTFE zusammen und formt daraus eine ebene Elektrode, so weist diese unterschiedliche Bereiche mit hydrophilen und hydrophoben Eigenschaften auf. Meist wird ein zusätzlicher metallischer Ableiter integriert, um bessere elektrische Eigenschaften zu erzielen.

[0007] Es sind einige Verfahren bekannt, aus Mischungen von PTFE (Polytetrafluorethylen) und Katalysator eine sogenannte Gasdiffusionselektrode herzustellen (DE 34 37 472 C2). Zum Beispiel wird auch in der Schrift (EP 0 115 845 A2) vorgeschlagen, die Materialien in der Art aufzuschlemmen, dass man eine Paste erhält, die in Form gegossen, gepresst und getrocknet werden kann. Nachteilig bei solchen „pastierten“ Elektroden ist die inhomogene Verteilung des Materials – es kann leicht kleine Löcher ergeben, durch die dann Gas oder Elektrolyt dringen kann. Um dies zu verhindern, werden die Elektroden mindestens 0.8 mm dick hergestellt. Dadurch befinden sich sehr hohe Silbermengen in der Elektrode (um 2 kg/m²), so dass der Preisvorteil des Silbers wieder

verloren gegangen ist. Denn es sind kommerzielle Sauerstoffelektroden mit ca. 4–40 g/m² Platin/Kohlenstoff bekannt.

Aufgabenstellung

[0008] Es sind zwei Verfahren bekannt, bei denen aus solchen hydrophoben/hydrophilen Materialien eine dünne, homogene Gasdiffusionselektrode gewalzt wird. Nach dem Verfahren (EP 0 144 002 A2, US 4696872 A) werden in einem speziellen Mischer die Katalysatorpartikel und das PTFE so miteinander vermischt, dass sich ein feinmaschiges hydrophobes Netzsystem auf dem Katalysator niederschlägt. In einer Pulverwalze wird die lose geschüttete Masse zu einer Folie von ca. 0.2 mm Dicke zusammengewalzt. Bewährt hat sich dieses Verfahren für Mischungen aus PTFE und Kohlenstoff, oder PTFE und Raney-Nickel. Es ist ebenfalls möglich, damit eine Raney-Silber-Legierung mit 80% Aluminium zu einer porösen Folie auszuwalzen. Dargestellt ist ein solches Kalandrwalzwerk in der **Abb. 1**. Jedoch ist es nicht möglich das duktile Silber zu verarbeiten. Bei dem nötigen Anpressdruck – ca. 1 bis 60·10⁶ Pa – in solchen Pulverwalzen werden PTFE und Silber zu einer kompakten, gas- und elektrolytundurchlässigen Folie verpresst. Die Strom-Spannungskennlinie einer solchen Elektrode ist in **Abb. 5** zu sehen. Um dennoch Silberelektroden herstellen zu können, wird zunächst ein Silberoxid/PTFE-Gemisch in der Pulverwalze verarbeitet und anschließend elektrochemisch reduziert (DE 37 10 168 A1). Das Silberoxid ist stabil genug, um dem Anpressdruck der Walzen zu widerstehen. Außerdem verringert sich das Volumen beim Übergang von Silberoxid zum Silber, so dass zusätzliche Poren in der Gasdiffusionselektrode entstehen. Durch die Parameter beim Reduzieren kann die Korngröße der Teilchen recht gut eingestellt werden. Nachteilig bei diesem Verfahren ist, dass es bisher nicht bekannt ist, wie Silberlegierungen mit katalytischen Eigenschaften elektrochemisch reduziert werden können. Damit ist es also nicht möglich, über die elektrochemische Reduktion langzeitstabile Silberlektroden herzustellen.

[0009] Das erfindungsgemäße Verfahren liegt nun darin, das innere Porensystem der duktilen Materialien mit einer Flüssigkeit zu füllen. Weil sich diese Flüssigkeit nicht verdichten lässt und andererseits über die Kapillarkräfte fest in dem Porensystem gebunden ist, kann auch bei dem vorliegenden Druck von maximal 60·10⁶ Pa die Flüssigkeit nicht aus den Mikroporen entfernt werden. Eine weitere Zugabe von etwas Kohlenstoffpulver oder dem flüchtigen Ammoniumcarbonat kann weiterhin den mechanischen Druck der Pulverwalzen auffangen. Durch diese grobkörnigen Zugaben von typisch 10–100 µm Korn-durchmesser wird das Porensystem mit größerem Porendurchmesser vor der Verdichtung geschützt. Durch einen anschließenden Temperungsschritt

kann sowohl die Flüssigkeit als auch der Feststoff Ammoniumcarbonat aus der Elektrode getrieben werden. Auf diese Weise können in der Gasdiffusionselektrode große Poren erhalten werden, die für den schnellen Gastransport sorgen und kleinere Poren im Katalysator, die eine homogene Ausnutzung des Katalysators erlauben.

Ausführungsbeispiel

[0010] Eine bevorzugte Durchführung dieses Verfahrens wird wie folgt dargestellt: Zunächst wird Silber oder eine Silberlegierung durch einen Fällungsprozess hergestellt. Dabei ist es vorteilhaft, die Fällung auf einer PTFE-Dispersion durchzuführen. Die besten Erfahrungen werden mit einer Mischung von 15% Teflon und 85% Silber gemacht. Durch Zugabe von Formaldehyd beim Fällen wandelt sich in der alkalischen Umgebung das Silberhydroxid sofort in ein Silberkristall um. Die Fällmasse wird gewaschen und getrocknet. Eine anschließende Temperung bei 200°C verbessert den elektrischen Kontakt zwischen den Silberteilchen und treibt die restlichen Flüssigkeiten aus.

[0011] Zu diesem Pulver wird eine Menge von etwa 5%–40%, vorzugsweise jedoch 8%, einer Flüssigkeit gegeben, die in das Porensystem des PTFE's und des Silbers eindringen kann. Wegen des hydrophoben Charakters des PTFE's kommen dazu nur Isopropanol, Äthanol und Methanol in Frage. Ist das Pulver mit solchen Lösungsmitteln benetzt und gefüllt, so kann sich hieran ein Austausch der Flüssigkeiten anschließen. Bringt man zum Beispiel ein Pulver getränkt in Isopropanol in ein Wasserbad, oder Glycerin, so tauschen sich innerhalb von Stunden die Flüssigkeiten über Diffusion aus. Auf diese Weise gelangt eine Flüssigkeit in das Porensystem des PTFE's, die üblicherweise von dem PTFE abgestoßen wird. Dieses so befeuchtete Material verhält sich nach außen hin wie ein Pulver, weil sich nur im inneren Porensystem die Flüssigkeit befindet. Eine andere Gattung der Benetzungsmittel sind die sogenannten Tenside. Diese dringen sowohl in das Porensystem ein, bedecken aber auch die Oberfläche des Katalysators und setzen so dessen Oberflächenrauigkeit herab. Diese geringere Oberflächenrauigkeit führt nun im Walzprozess dazu, dass der Silberkatalysator aus der Verdichtungszone ausweichen kann, während andere Pulverbestandteile, die nicht behandelt worden sind, in der Verdichtungszone verbleiben und so den Elektrodenverband herstellen, in dem der Silberkatalysator eingebettet ist (**Abb. 4**). Als ein solches Pulver bietet sich Ammoniumcarbonat oder Aktivkohle an, welches nun mit dem Silberkatalysator in einer Mühle, wie sie in EP 0 144 002 A2 beschrieben ist, zu einer homogenen Masse vermischt werden. Anschließend wird die lose geschüttete Masse mittels einer Pulverwalze zu einer ca. 0.2 mm dicken Folie ausgewalzt. In einem zweiten Walzenpaar kann ein metalli-

sches Stützgerüst in der Form von gewebten Netzen oder Streckmetallen eingewalzt werden und somit die mechanische Stabilität und die elektrische Leitfähigkeit verbessern. Nach diesem Vorgang wird die Gasdiffusionselektrode getrocknet. Danach hat die Elektrode eine Silberbelegung zwischen 0.2 kg/m^2 und 1.5 kg/m^2 . Üblicherweise wird ein Gewicht von ca. 0.5 kg/m^2 angestrebt. Damit kann bis zu 75% des bisher nötigen Silbers eingespart werden. Trotz des reduzierten Silbergewichtes ergeben sich mit solchen Elektroden Strom-Spannungskennlinien wie sie in **Abb. 6** zu sehen sind.

[0012] Dieses Verfahren lässt sich selbstverständlich auch mit anderen kombinieren. So kann auch auf das umweltschädliche Formaldehyd bei der Fällung verzichtet werden und dafür die Reduktion nach der Herstellung der GDE über elektrochemischen Weg vollzogen werden. Es lassen sich ebenfalls Legierungen herstellen, indem eine Ko-Ausfällung von Silber und Quecksilber, Titan, Nickel, Kupfer, Kobalt oder Bismut durchgeführt wird.

[0013] Speziell für die Chlor-Alkali-Elektrolyse können an der fertigen Gasdiffusionselektrode Änderungen vorgenommen werden, die einen besseren Abtransport der entstehenden Natronlauge ermöglichen. Dazu wäre zum Beispiel die Einprägung eines groben Ableitungssystems angeraten. Möglich ist dies, wenn auf die fertige Elektrode ein Netz gepresst und anschließend wieder abgezogen wird. Der Negativ-Abdruck des Netzes bildet Kanäle, in denen der Elektrolyt später parallel zur Elektrodenoberfläche abfließen kann.

[0014] Weiter Merkmale, Einzelheiten und Vorteile der Erfindung ergeben sich aufgrund der nachfolgenden Abbildungen. Diese zeigen in

[0015] **Fig. 1 (Abb. 1)** ein Funktionsschaubild einer erfindungsgemäßen Anlage,

[0016] **Abb. 2** eine mikroskopische Aufnahme einer Silberelektrode vor dem Einsatz,

[0017] **Abb. 3** in gleicher Darstellungsart eine Silberelektrode nach dem Einsatz,

[0018] **Abb. 4** ein in einen Silberkatalysator eingebettetes PTFE-Gerüst,

[0019] **Abb. 5** ein Strom/Spannungsdiagramm einer Chlor-Alkali-Elektrolyse sowie in

[0020] **Abb. 6** die gleiche Kurve nach Maßgabe der Erfindung.

lektroden, ausgehend von einem Silberkatalysator, Silber auf PTFE oder damit vermischt, in Pulverform, **dadurch gekennzeichnet**, dass

- das Porensystem des pulverförmigen Silberkatalysators mit einer benetzenden Flüssigkeit gefüllt,
- das so erhaltene Pulver mit einem dimensionsstabilen Feststoff vermischt wird, wobei die Korngröße des zusätzlichen Feststoffes größer ist, als die Korngröße des Silberkatalysators,
- diese Masse in einem ersten Kalanderschnitt zu einem homogenen Katalysatorband ausgeformt wird und
- in einem zweiten Kalanderschnitt ein elektrisch leitfähiges Ableitermaterial in das Katalysatorband eingepreßt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass als benetzende Flüssigkeit 5% Isopropanol und als Feststoff 30% Ammoniumcarbonat oder Ammoniumhydrogencarbonat eingesetzt wird und diese beiden Füllstoffe nach der Elektrodenherstellung durch einen Temperungsschritt bei 110°C ausgetrieben werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als benetzende Flüssigkeit ein Tensid – wie 5% Triton X 100 – eingesetzt wird, welches sowohl in das Porensystem des Katalysators eindringt, aber auch die Oberflächenreibung herabsetzt, so dass der Silberkatalysator aus der Verdichtungszone herausgleiten kann und das dimensionsstabile Ammoniumcarbonat und das PTFE den Walzendruck auffangen.

4. Verfahren insbesondere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im ersten Kalanderschnitt ein homogenes Katalysatorband in einer Dicke von $0,2\text{--}0,5 \text{ mm}$ hergestellt wird.

5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im ersten Kalanderschnitt der Walzenspalt auf $350 \mu\text{m}$ und der Walzenvorschub auf ca. 2 Meter pro Minute eingestellt wird.

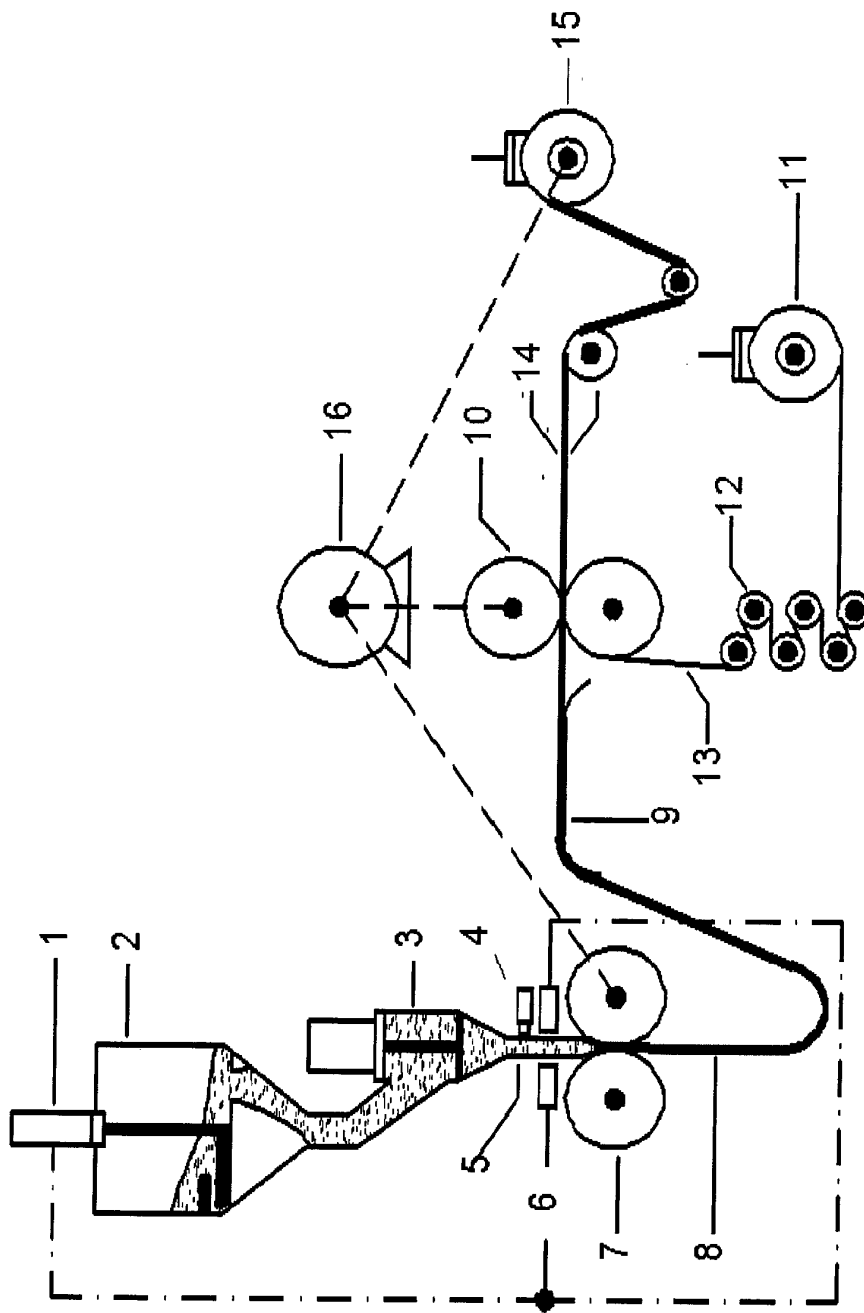
6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als elektrisches Ableitermaterial ein versilbertes Nickeldrahtgewebe mit der Fadenstärke $0,15 \text{ mm}$ und der Maschenweite $0,45 \text{ mm}$ mit einer ca. $10 \mu\text{m}$ dicken Silberbelegung eingesetzt wird.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

Patentansprüche

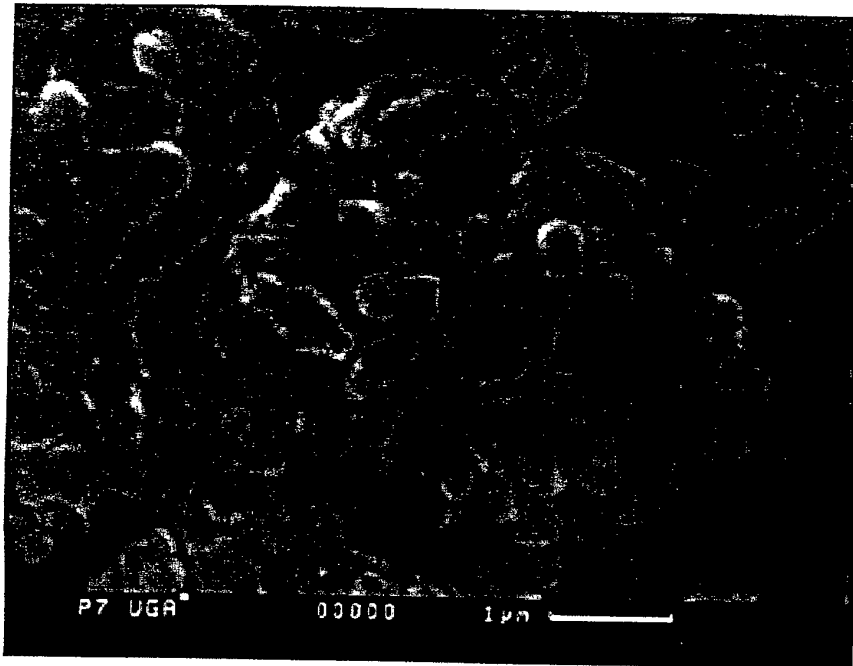
1. Verfahren zur Herstellung von Gasdiffusionse-

Anhängende Zeichnungen



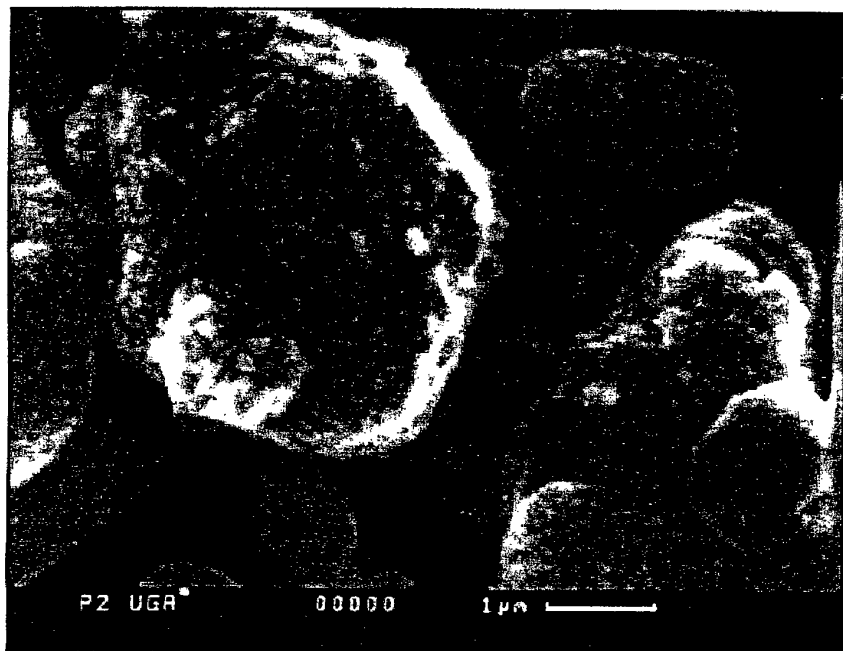
- 1 Drehschieber
- 2 Vorratsbehälter
- 3 Schlagmühle
- 4 Pulvertrichter
- 5 Klopfer
- 6 Lichtschranke
- 7 Fellwalze
- 8 Elektrodenfell
- 9 Führungsschiene
- 10 Netzwalze
- 11 Netzrolle
- 12 Umlenkrolle
- 13 Ableiternetz
- 14 Kantenabstreifer
- 15 Haspel für Elektrodenband
- 16 Antriebsmotor

Fig. 1 (Abb. 1)



0: Silberelektrode vor Einsatz

Abb. 2



0: Silberelektrode nach Einsatz

Abb. 3

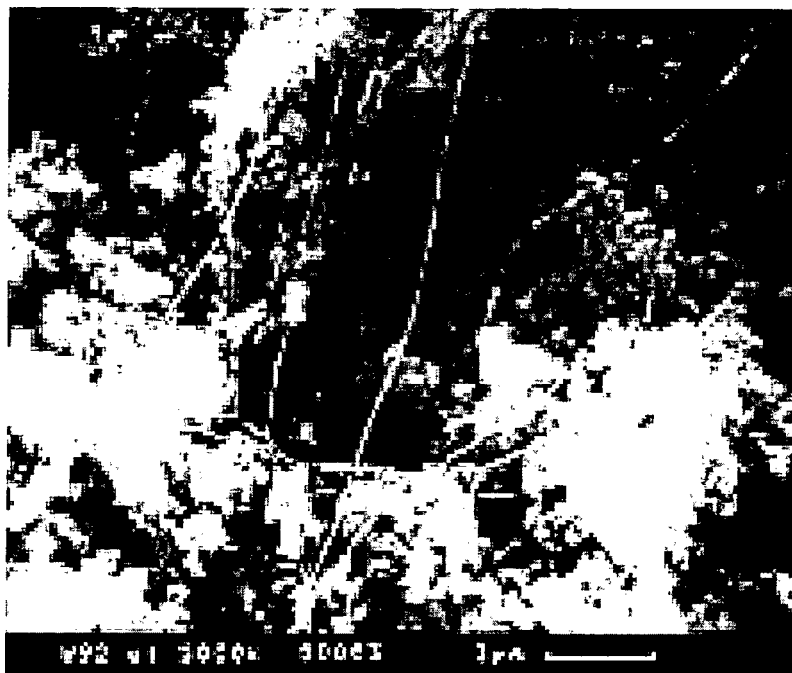
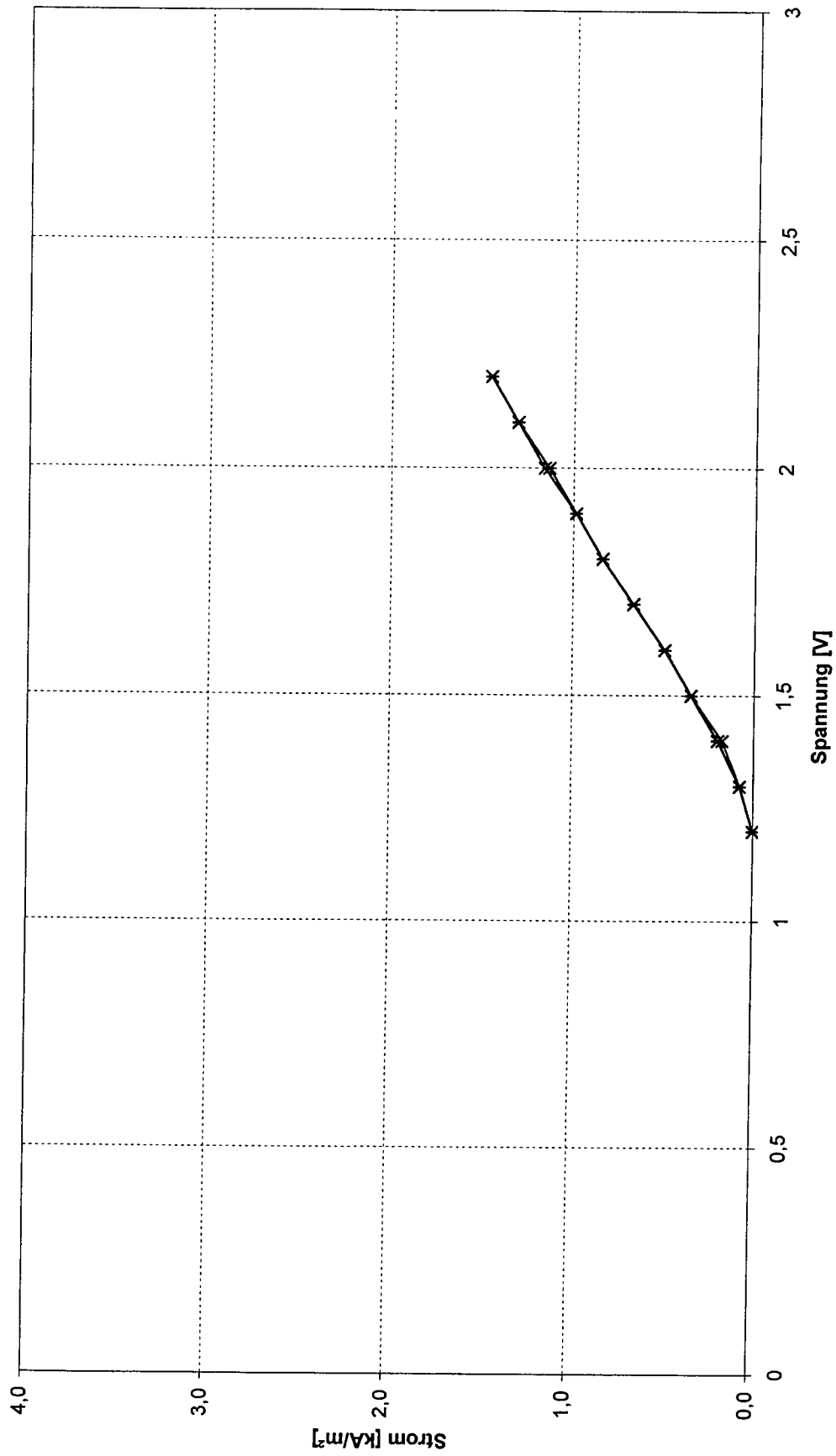


Abb. 4

Chlor-Alkali-Elektrolyse
SF 100, 200 μm , 77°C, keine Befeuchtung, Ag 120 mg/cm^2 , 15.6.2000

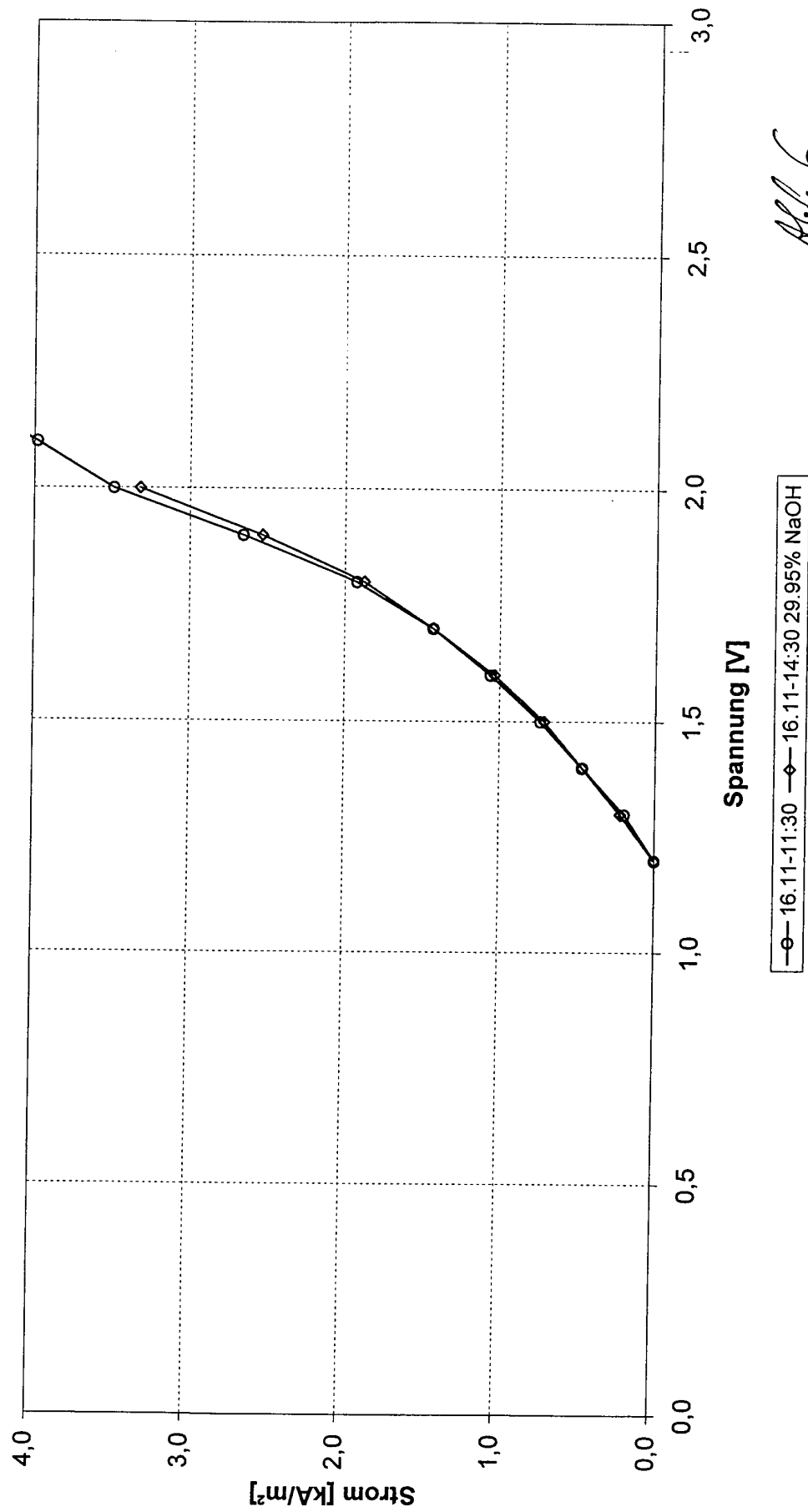


—*— 20.06.00 10:00 —*— 20.06.00 15:30

Abb. 5

Chlor-Alkali-Elektrolyse

SF 95/5/-/Fill 3/350µm, 84-87°C, keine Befeuchtung, Ag 52 mg/cm², vom 14.11.2000

Abb. 6