



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 135960

(51) Int. Cl.² H 01 M 4/88

(21) Patentsøknad nr. 4433/70

(22) Inngitt 19.11.70

(23) Løpedag 19.11.70

(41) Alment tilgjengelig fra 24.05.71

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 21.03.77

(30) Prioritet begjært 21.11.69, Frankrike, nr. 69/40156

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte for fremstilling av gass-elektrode for brensel-celle.

(71)(73) Søker/Patenthaver
COMPAGNIE GENERALE D'ELECTRICITE,
54, rue La Boétie,
F-Paris 8,
Frankrike.

(72) Oppfinner
ROBERT CHEVET, Chilly-Mazarin,
JACQUES GOUALARD, Fresnes,
Frankrike.

(74) Fullmektig
Siv.ing. Karsten B. Halvorsen,
J.K. Thorsens Patentbureau, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner
Fransk patent nr. 1542346
US patent nr. 3386859, 3413152

Oppfinnelsen angår fremstilling av gasselektoder og særlig forbrenningsunderholdende elektroder, for brensel-celler av den type som omfatter et poröst, ledende, katalytisk aktivt lag påført en ledende bærer som kan gjennomtrenges av en væske, idet nevnte poröse lag i tillegg omfatter et vannavstötende middel som også tjener som et bindemiddel mellom partikler av det material som skal utgjøre den aktive del av det påførte lag.

I fransk patentskrift nr. 1.591.308 er det beskrevet en elektode av nevnte type og hvis ledende poröse lag består av karbonpartikler som er forsynt med et katalysatorskikt.

Det vann-avstötende middel som ble anvendt var polytetrafluor-etylen, med forkortet betegnelse PTFE.

I henhold til ovenfor angitte patentskrift er følgende fremgangsmåte anvendt for fremstilling av en sådan elektrode:

De katalysatorbelagte karbonpartikler bringes til oppslemning i et passende flytende medium hvori også en PTFE-emulsjon innføres. Etter en homogenisering blir det hele påført en ledende bærer for elektroden ved hjelp av en pneumatisk sprøytepistol. Denne belegningsprosess finner sted på en sådan måte at det dannes et antall tynnere lag ovenpå hverandre, idet det påførte material tørkes etter dannelsen av hvert av de tynnere lag. Den således

belagte bærer, som, hvis så ønskes, også kan utstyres med et porøst lag av et vannavstøtende material, utsettes for en varmebehandling som først og fremst resulterer i sintring av PTFE-materialet.

Det er imidlertid funnet at det i visse tilfeller oppstår sprekker i det porøse lag som inneholder katalysatoren under tørkingen av del-lagene, med det resultat at det oppstår feil som med stor sansynlighet vil bevirke alvorlige forstyrrelser under elektrodens drift. I tillegg innebærer denne prosess som anvendes for fremstilling av elektroden, nemlig påsprøyting av det ytre belegg ved hjelp av en automatisk sprøytepistol, en ganske langvarig arbeidsoperasjon samt et betraktelig material-spill.

Foreliggende oppfinnelse har som formål å unngå nevnte ulemper, og angår en fremgangsmåte av ovenfor angitt art for fremstilling av en gasselektrode, særlig en forbrennings-underholdende elektrode, for brenselceller og av den type som omfatter et porøst, katalytisk aktivt ledende belegg bestående av karbonpartikler av aktivert karbon eller i det minste delvis belagt med en katalysator, idet nevnte porøse belegg i tillegg omfatter polytetrafluoretylen som vannavstøpende middel og er påført på en ledende bærer som kan gjennomtrenges av en væske.

På denne bakgrunn har oppfinnelsens fremgangsmåte som særtrekk at det fremstilles en første oppslemming i vandig medium av en fibrøs, karboniserbar forbindelse valgt blant forbindelser av cellulose-opprinnelse eller blant forbindelser med polyamid-basis, samt en annen oppslemming som omfatter nevnte polytetrafluoretylen og et fuktemiddel, hvorpå første og annen oppslemming sammenblandes, og blandingen tilsettes et pulver av et material som skal utgjøre den aktive del av nevnte belegg; hvorefter blandingen påføres på den ledende bærer og tørkes ved hjelp av vakuum- og varmebehandling, og det hele deretter sammenpresses under et trykk på 10 kg/cm^2 og til slutt utsettes for en stabiliserende varmebehandling ved omkring 380°C i en hydrogenholdig nitrogenatmosfære, hvorunder den fibrøse forbindelse karboniseres; i det de innbyrdes mengdeforhold mellom

de forskjellige sammenblandede komponenter på forhånd er fastlagt slik at det ferdige belegg på bæreren omtrent får følgende sammensetning:

10 vektprosent fibrøs forbindelse,

40 vektprosent polytetrafluoretylen, og

50 vektprosent material som utgjør den aktive del av belegget.

Den anvendte forbindelse av cellulose-opprinnelse, eller med polyamid-basis kan f.eks. være papirmasse eller cellulosefibre, eller eventuelt polyamidfibre. Denne fibrøse forbindelse har som formål på den ene side å motvirke sprekke-dannelse under tørking av det aktive lag ved at bevegelser av materialet forhindres under nevnte tørking, og på den annen side å øke porevolumet inne i elektroden under karboniseringen.

Elektroder som omfatter et lag sammensatt av katalysatorpartikler, av vannavstøtende bindemiddel som omfatter en fluorkarbonharpiks samt et vannabsorberende material, eventuelt i hydratisert form og med den oppgave å forbedre elektrolyttens fukting av elektroden, er allerede kjent fra US patentskrift nr. 3.386.859.

Det angis imidlertid i nevnte patentskrift at det vannabsorberende material ikke må dekomponeres under tilvirkningen av elektroden. Når dette materialet er nylon, er det følgelig ikke i overensstemmelse med det som er angitt i patentskriftet, at nevnte nylon karboniseres.

Videre er det kjent fra fransk patentskrift nr. 1.542.346 å fremstille et ledende lag på en gaselektrode for brensel-celler, ved pyrolyse av et fibröst material, men det skal bemerkes at dette material påføres i form av et flak og ikke i form av en oppslemming.

Det material som skal utgjøre den aktive del av det ledende lag kan være det samme som det som er angitt i ovenfor nevnte franske patentskrift, nemlig karbon-partikler som er belagt med en katalysator utvalgt fra den materialgruppe som dannes av metallene og metalloksydene. Partikler av aktivert karbon kan

135960

4

imidlertid også anvendes.

Det vannavstøtende middel som anvendes er polytetrafluoretylen eller PTFE, og den strukturstabiliserende behandling består i , oppvarming til omkring 300°C i en hydrogenholdig nitrogenatmosfære. PTFE kan anvendes i form av faste granuler med små dimensjoner, f.eks. av størrelsesorden 35 mikron, men det er også mulig å anvende dette material i form av en emulsjon, f.eks. i en ammoniakk-oppløsning.

I henhold til at trekk ved oppfinnelsen blir en forbindelse som er i stand til å frembringe geldannelse i PTFE-emulsjonen, f.eks. aceton, tilført den oppslemning som inneholder partikler av det material som skal utgjøre den aktive del av laget, PTFE-materialet, fuktemidlet samt den fibrøse forbindelse, for denne oppslemning påføres bæreren.

Ytterligere trekk ved oppfinnelsen vil fremtre klarere ved følgende beskrivelse av et utførelseeksempel, som angir hvorledes fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen evtuellet kan bringes til utførelse.

En oppslemning tilberedes først av papirmasse i vandig medium. I tillegg frembringes så en oppslemning som omfatter polytetrafluoretylen samt et fuktemiddel. Fuktemidlet kan være alkylfenoksy-polyetoksy-*etanol*. For å danne denne annen oppslemning, kan PTFE enten anvendes i tørr tilstand i form av granuler, eller i form av en emulsjon. 40 g PTFE i fast tilstand og i form av granuler hvis diameter er omkring 35 mikron, kan dispergeres i en oppløsning som inneholder 75 g pr. l av alkylfenoksy-polyetoksy-*etanol*. Til den oppslemning som fremkommer på denne måte tilsettes den første oppslemning, som f.eks. omfatter 10 g papirmasse. De to oppslemninger blandes, og til den frembragte blanding tilføres partikler av det material som skal utgjøre den aktive del av det ledende lag. 50 g acetylen-sverte med tilsats av 8% sølv kan således tilføres for dette formål.

I dette tilfelle anvendes en PTFE-emulsjon med PTFE-korn av størrelsesorden 0,3 mikron. Etter tilførselen av partiklene

av det material som skal utgjøre den aktive del av belegget, tilsettes fortrinnsvis aceton for å bryte opp PTFE-emulsjonen og å frembringe gel-dannelse av dette material.

For fremstilling av elektroden, påføres den således dannede blanding på den ledende bærer, som kan bestå av en tynn plate av sintret nikkel, som f.eks. er fremstilt ved elektrostatisk påsprøyting fulgt av valsing og sintring. Denne ledende bærer kan også bestå av et grafittvev eller et ganske kraftig papir-material.

De flyktige stoffer som inngår i blandingen elimineres derpå ved å plassere bæreren i vakuum.

Som et anskuelig eksempel, kan den materialmengde som påføres være slik at vekten av det påførte belegg blir omtrent 15 mg pr. cm^2 . Tørking skjer deretter ved å anbringe elektroden i en tørkeovn ved omtrent 100°C i omkring 15 min., og den fremstilte elektrode presses så under et trykk på omkring 10 kg/cm^2 . Elektroden utsettes tilslutt for en strukturstabiliserende behandling som, i det tilfelle det vannavstötende middel består av polytetrafluoretylen, kan omfatte en varmebehandling ved 380°C i omkring 30 min. i en nitrogen-atmosfære som inneholder omtrent 10% hydrogen. Denne arbeidsoperasjon frembringes også karbonisering av den fibrøse forbindelse som ble påført elektroden under dens tilvirkning, således at porevolumet inne i elektroden økes.

Som et ikke begrensende eksempel, gav en elektrode som ble fremstilt i samsvar med oppfinnelsens fremgangsmåte under elektrokjemiske prøver en kortvarig strömtetthet på 50 milliampere pr. cm^2 ved en spenning på 200 millivolt, sammen med en Hg/HgO-referanseelektrode, mens denne elektrodeoppstilling ved langtidsprøver ga 40 milliampere pr. cm^2 i 3000 timer ved et spenningsfall på 30 millivolt.

135960

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte for fremstilling av en gass-elektrode, særlig en forbrennings-underholdende elektrode, for brensel-celler og av den type som omfatter et poröst, katalytisk aktivt ledende belegg bestående av karbonpartikler av aktivert karbon eller i det minste delvis belagt med en katalysator, idet nevnte poröse belegg i tillegg omfatter polytetrafluoretylen som vannavstøpende middel og er påført på en ledende bærer som kan gjennomtrenges av en væske;

k a r a k t e r i s e r t v e d at det fremstilles en første oppslemning i vandig medium av en fibrøs, karboniserbar forbindelse valgt blant forbindelser av cellulose-opprinnelse eller blant forbindelser med polyamid-basis, samt en annen oppslemning som omfatter nevnte polytetrafluoretylen og et fuktemiddel, hvorpå første og annen oppslemning sammenblandes, og blandingen tilsettes et pulver av et material som skal utgjøre den aktive del av nevnte belegg; hvorefter blandingen påføres på den ledende bærer og tørkes ved hjelp av vakuum- og varmebehandling, og det hele deretter sammenpresses under et trykk, på 10 kg/cm^2 og til slutt utsettes for en stabiliserende varmebehandling ved omkring 380°C i en hydrogenholdig nitrogenatmosfære, hvorunder den fibrøse forbindelse karboniseres; i det de innbyrdes mengdeforhold mellom de forskjellige sammenblandede komponenter på forhånd er fastlagt slik at det ferdige belegg på bæreren omtrent får følgende sammensetning:

10 vektprosent fibrøs forbindelse,

40 vektprosent polytetrafluoretylen, og

50 vektprosent material som utgjør den aktive del av belegget.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at det for fremstilling av nevnte annen oppslemning anvendes en polytetrafluoretylen-emulsjon, f.eks. en emulsjon dannet av 60 vektprosent polytetrafluoretylen i en ammoniakk-oppløsning, mens nevnte fuktemiddel utgjøres av alkylfenoksympolyetoksyetanol.

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1 eller 2, karakterisert ved at den dannede blanding, som inneholder pulver av det material som skal utgjøre den aktive del av nevnte belegg, polytetrafluoretylen, fuktmiddel samt den fibrøse forbindelse, for den påføres på bæreren, tilsettes en forbindelse som er i stand til å bevirke gelledannelse i polytetrafluoretylen, f.eks. aceton.