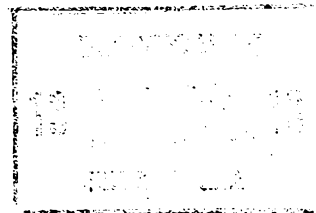




ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ



- (21) 2999105/24-07
(22) 17.10.80
(31) 7925877
(32) 18.10.79
(33) Франция
(46) 15.09.84. Бюл. № 34
(72) Пьер Грул, Даниель Сивье
и Жак Прео (Франция)
(71) Сосьете Женераль де Конструксьон
Электрик э Меканик "Альстом эКо"
(Франция)
(53) 621.3.035.2:621.352.6(088.8)
(56) 1. Патент США № 3348974,
кл. 136-86, 1965.
2. Патент США № 4104197,
кл. 252-425.3, 1978.

(54)(57) 1. СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ
ЛЕНТОЧНОГО ЭЛЕКТРОДА ТОПЛИВНОГО
ЭЛЕМЕНТА, содержащего по меньшей
мере один тонкий пористый проводя-
щий слой, путем пропускания порошко-
образного материала катода, увлаж-
ненного органической жидкостью, меж-

ду валками каландра, о т л и ч а ю-
щ и й с я тем, что, с целью
стабилизации характеристик путем
повышения однородности структуры,
сначала получают материал электрода
смешиванием водной дисперсии уголь-
ного порошка с эмульсией связующего,
осаждением связующего на порошок,
сушкой и сухим размолотом, а затем
увлажняют порошок жидкостью, уст-
раняющей прилипание гранул порошка
к роликам каландра, смачивающей гра-
нулы и выбранной из группы, содержа-
щей циклогексанон, декалин, тетралин
и уайт-спирит в количестве 15-20 см³
на 30 г порошка для циклогексанона
и соответственно 14-20 см³ для уайт-
спирита, 13-19 см³ для тетралина
и декалина и каландрируют без подлож-
ки.

2. Способ по п. 1, о т л и ч а ю-
щ и й с я тем, что водная диспер-
сия угольного порошка содержит катали-
затор.

Изобретение относится к химическим источникам тока и касается способа изготовления ленточного электрода топливного элемента.

Известен способ изготовления ленточного электрода топливного элемента путем смешения водной дисперсии угольного порошка с эмульсией связующего, осаждения связующего на порошок сушкой и размолотом [1].

Однако такой способ требует использования подложки для упрочнения электрода.

Наиболее близким к предлагаемому является способ изготовления ленточного электрода топливного элемента, содержащего по меньшей мере один тонкий пористый проводящий слой, согласно которому осуществляют пропускание порошкообразного материала электрода, смоченного органической жидкостью - гексаном между валками каландра [2].

Однако электроды, изготавливаемые известным способом, имеют невоспроизводимые свойства вследствие неоднородности их структуры.

Цель изобретения - повышение однородности структуры электрода.

Эта цель достигается тем, что согласно способу изготовления ленточного электрода топливного элемента, содержащего по меньшей мере один тонкий пористый проводящий слой, путем пропускания порошкообразного материала электрода, смоченного органической жидкостью, между валками каландра, сначала получают материал электрода смешением водной дисперсии угольного порошка с эмульсией связующего, осаждают связующее на порошок, производят сушку и сухой размол, а затем увлажняют порошок жидкостью, устраняющей прилипание гранул порошка к роликам каландра и смачивающей гранулы и выбранной из группы, содержащей циклогексанон, тетралин, декалин, уайт-спирит, в количестве 15-20 см³ на 30 г твердого материала для циклогексанона, 14-20 см³ на 30 г для уайт-спирита и 13-19 см³ для тетралина и декалина и каландрируют без подложки.

Предпочтительно, чтобы водная дисперсия угольного порошка содержала катализатор.

Отсутствие порообразователя и каландрирование без подложки поз-

воляет получить тонкий однородный слой, не содержащий трещин.

Пример. Для однородного осаждения связующего агента на угольный порошок целесообразно использовать водную дисперсию и связующий агент в сильно разбавленном виде с целью получения возможно более однородной смеси двух компонентов перед осаждением.

Так, водная дисперсия угольного порошка может содержать 10-50 г/л угля в зависимости от характера используемого угля, несущего или не несущего катализатор, например платину. Можно использовать как газовую сажу, так и активный уголь.

После диспергирования осуществляют дегазацию с целью исключения присутствия пузырьков воздуха на уровне поверхности угольных гранул.

Согласно изобретению связующим агентом является политетрафторэтилен и целесообразно использовать эмульсию, содержащую примерно 100-120 г сухого экстракта на литр. Эту эмульсию можно получать разведением более концентрированной эмульсии, содержащей, например, 400-600 г политетрафторэтилена на 1 кг эмульсии.

Эта эмульсия может содержать стабилизаторы, которые затем удаляют после осаждения путем простой промывки водой.

Смешение угля и эмульсии связующего агента осуществляют при регулируемой температуре ниже 18°C, предпочтительно от 12 - 15°C с целью исключения спонтанного осаждения. Кроме того, с этой же целью до смешения уравнивают pH дисперсии и эмульсии.

Затем путем повышения температуры инициируют осаждение, увеличивая температуру, например, до 25-30°C введения катионов, например подавая разбавленную хлористоводородную кислоту.

После осаждения и возможной промывки водой в зависимости от того присутствуют или нет стабилизирующие агенты, осуществляют сушку, затем сухое размалывание, предпочтительно в ножевой дробилке.

По истечении некоторого времени размалывания, не прерывая его, осуществляют увлажнение жидкостью, включающей налипание гранул на валы

каландра путем смачивания указанных гранул.

Согласно изобретению, указанную жидкость выбирают в группе, содержащей циклогексанон, тетралин, декалин, уайт-спирит в количестве 13-20 см³ жидкости на 30 г твердого продукта.

После завершения этой операции порошковый продукт помещают в бункер, непосредственно питающий каландр без применения подложки и после каландрирования при окружающей температуре получают самонесущую пористую проводящую ленту.

Связующий агент может представлять собой также поливинилхлорид, но в этом случае использование в качестве увлажняющей жидкости циклогексанона недопустимо, так как это вещество растворяет поливинилхлорид.

Пористость тонкого слоя регулируют до заданной величины путем регулирования расхода порошка, питающего каландр, и скорости вращения валов каландра.

Толщину ленты можно регулировать просто путем регулирования зазора между цилиндром каландра.

Практически можно получать толщины от нескольких микрометров до нескольких сот микрометров.

Способ согласно изобретению позволяет изготавливать тонкие пористые многослойные ленты путем совместного каландрирования в холодном состоянии нескольких слоев, полученных описанным способом.

Можно также непрерывно изготавливать ленту, содержащую два слоя: заграждающий слой, содержащий уголь и связующий агент, и каталитический слой, содержащий уголь, несущий катализатор и связующий агент, причем весовое количество связующего агента в каждом из слоев, а именно политетрафторэтилена (PTFE) может составлять 20-99%, а угля - 80-1%.

Таким образом, электрод содержит заграждающий и каталитический слой.

Заграждающий слой, являющийся электропроводящим, обеспечивает электронный перенос каталитического слоя в коллектор элемента, обеспечивая при этом благодаря своей пористости достижение газообразными реагентами (водородом и воздухом) за счет диффузии каталитического слоя при малом давлении подачи.

Кроме того, благодаря своей гидрофобности заграждающий слой позволяет локализовать поверхность раздела жидкость-газ в массе активного слоя.

Активный или каталитический слой благодаря своей электропроводности обеспечивает возможность электронного переноса реакционных зон в коллектор через заграждающий слой, обеспечивая при этом ионную диффузию к реакционным зонам или же от них, а также внесение реактивов, что обеспечивается как его пористостью, так и толщиной.

Каталитической активностью он обладает в отношении электрохимического процесса.

Для таких слоев действуют следующим образом.

Прежде всего с целью получения каталитического слоя с одной стороны диспергируют в 4,5 л воды двойной дистилляции 120 г угля с 20% платины с перемешиванием при температуре около 12°C с последующей тщательной дегазацией этой суспензии.

С другой стороны, в 3 л воды двойной дистилляции разводят при 12-15°C 487 г эмульсии политетрафторэтилена, содержащей 37% сухого экстракта.

Затем дисперсию катализатора выливают в эмульсию политетрафторэтилена при температуре ниже 15°C, продолжая перемешивать с целью гомогенизации смеси, исключая сепарирование последней. Затем осаждают связующий агент путем добавления хлористоводородной кислоты в разведенном виде, причем время осаждения составляет около 10 мин. Отфильтровывают, затем просушивают коагулят в сушильном шкафу при 80°C в течение 10 ч. Затем осуществляют разлом в сухом виде и в ходе его весьма незначительное увлажнение жидкостью, например циклогексаном, тетралином, декалином, уайт-спиритом.

Целью применения такой жидкости является исключение налипания гранул на валы каландра путем их смазывания и предотвращения "комкования" в результате слипания отдельных гранул. Кроме того, такая жидкость позволяет регулировать окончательную пористость в некоторых пределах.

При использовании политетрафторэтилена целесообразно использовать циклогексанон.

Увлажненный таким образом порошок служит в качестве материала, подаваем

мого в каландр для получения тонкой ленты, как было описано.

Во-вторых, получают заграждающий слой следующим образом.

90 г угля диспергируют в 2 л воды двойной дистилляции с перемешиванием, затем дегазируют эту суспензию. Кроме того, получают эмульсию из 568 г политетрафторэтилена в 2 л воды двойной дистилляции при температуре 12-15°C. Затем смешивают дисперсию с суспензией как и в случае для аналитического слоя.

Затем осуществляют осаждение, повышая температуру до уровня более 26°C в течение примерно 25 мин.

Продукт сушат в сушильном шкафу при 80°C в течение 24 ч, размалывают и увлажняют как и при получении каталитического слоя.

Полученный таким образом порошок подают, в свою очередь, в каландр и получают другую тонкую ленту.

Обе полученные таким образом ленты каландрируют вместе с целью получения двуслойного электрода, который затем просушивают и при необходимости подвергают термической обработке для модификации гидрофобности. Полученный таким образом электрод содержит 30% угля и 70% политетрафторэтилена в заграждающем слое

Состав ката- литического слоя, %	Количество смазочного вещества, мл на 30 г коагулята							Толщи- на элект- рода, мк	Пористость, %				
	Состав задерживающего слоя, %	Катали- тичес- кий слой		Задерживаю- щий слой		Сма- зочное веще- ство	А		Электрод	В			
		А	В	А	В		Катали- тичес- кий слой			Задерживаю- щий слой	Катали- тичес- кий слой	Задерживаю- щий слой	
PTFE 60	PTFE 82,5	17		19,1	Цикло- гекса- нон	247 \pm 5				56,1	58,3		
Сажа 36	Сажа 17,5	13,5	15	15	16	248 \pm 5	50-56	52-59	52-58,5	53	54		
Pt 4		17	15,3	20	18	278 \pm 8				53,5	56,8		
PTFE 70	PTFE 82,5	10		15	Цикло- гекса- нон	250 \pm 6	43-55	52-59	49-58	45,9	57,8		
Сажа 27	Сажа 17,5	16	11,2		18,8								
Pt 3				20									
PTFE 80	PTFE 82,5	9		15	Цикло- гекса- нон								
Сажа 18	Сажа 17,5	-	9	-	18,8	250 \pm 4	40-53	52-59	48-57	40	57,8		
Pt 2		15		20									
PTFE 60	PTFE 82,5	12		14									
Сажа 36	Сажа 17,5	18	15	20	18	Уайт- спирит	245 \pm 3	46-57	50-58	49-57,5	52,5	56,5	
Pt 4													
PTFE 60	PTFE 82,5				Тетра- лин								
Сажа 36	Сажа 17,5	12	15	13	18	250 \pm 5	47-58	48-58	48-58	53	56,8		
Pt 4		17		19									
PTFE 60	PTFE 82,5	12	15	13	18	Декалин	255 \pm 3	47-58	48-58	48-58	53	57	
Сажа 36	Сажа 17,5	17		19									
Pt 4													

ЭМВ - избыточное напряжение (потенциал при нулевом токе - потенциал для тока 1 А/дм²)

и 40% катализатора и 60% политетрафторэтилена в каталитическом слое.

Такие двуслойные электроды легко встраивать в конструкции топливных элементов фильтропрессного фильтра, в которых снятие тока можно обеспечить посредством коллекторов с точками или линиями, отстоящими друг от друга на несколько миллиметров, например биполярным гофрированным коллектором. Такой коллектор может состоять из любого электропроводящего материала, целесообразно - из листа пластического материала, содержащего проводящие, в частности угольные волокна. Контакт между коллектором и электродом

обеспечивают либо давлением, предпочтительно путем сварки, либо склеиванием электропроводящим клеем, предпочтительно эпоксидной смолой с угольным наполнителем.

Способ отбора тока на электродах, изготовленных согласно изобретению и содержащих большую долю политетрафторэтилена, позволяет получать плотности тока порядка 300 мА/см² для водорода и 200 мА/см² для воздуха при относительно малых атмосферных перенапряжениях, не превышающих, например, 200 мВ.

В таблице обобщены характеристики электродов, полученных согласно предлагаемому способу.

Электрод	Удельное сопротивление электрода, Ом·см				Удлинение электрода, %				Проницаемость электрода,		Электрохимические характеристики			
	в направлении каландрирования		в перпендикулярном каландрированию направлении		Направление каландрирования		Направление перпендикулярное каландрированию		см ³ /с А	см ³ /см Н ₂ O В	А/дм ²	η мВ ²	А/дм ²	η мВ ²
57,7±0,3	0,6	1,31±0,01	0,75	1,38±0,04	5	21,5±14-	17±0,6	0,07-	0,108±0,003	20	100	20	200	
53,7±0,5	1,5	0,7±0,04	1,8	0,8±0,03	30	8±1	25 6±0,7	0,13	0,072±0,005 0,03	20	90	20	220	
55,9±0,3		0,96±0,03		1,1±0,04	12±0,5	10			0,083±0,05	20	100	20	190	
54,5±0,3	0,8		1		8	6		0,08		20	120	20	220	
		1,7±0,05		1,9±0,05	35	25±1 0,5	29 20±0,5	0,14	0,113±0,002 0,004	20	120	20	220	
	2,1		2,4											
53±0,3	0,9		1		7	6		0,06	0,098±0,04	20	150	20	270	
		1,8±0,05		1,9	16±1	15±0,5	0,14							
	2,15		2,5		50	29								
55,4±0,3	1	1,1±0,06	1,1	1,3±0,05	4	9±1	4 8±1	0,07-	0,09±0,04	20	120	20	230	
			2,5		18	14		0,14						
	2,2													
56±0,4	0,85		0,9		5	4		0,07						
	-	1±0,03	2	1,5±0,04	9±0,5	7±1			0,085±0,003	20	110	20	220	
	1,8				20	17		0,13						
	0,85		0,9		5	4		0,07						
56±0,5	-	1,05±0,05	2	12±0,04	25	12±0,5	20 11±0,5	0,13	0,085±0,074	20	110	20	220	
	1,8			0,03										