



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



12 PATENTSCHRIFT A5

619 322

21 Gesuchsnummer: 9944/77

73 Inhaber:
United Technologies Corporation, Hartford/CT
(US)

22 Anmeldungsdatum: 15.08.1977

72 Erfinder:
Paul Erling Grevstad, West Hartford/CT (US)

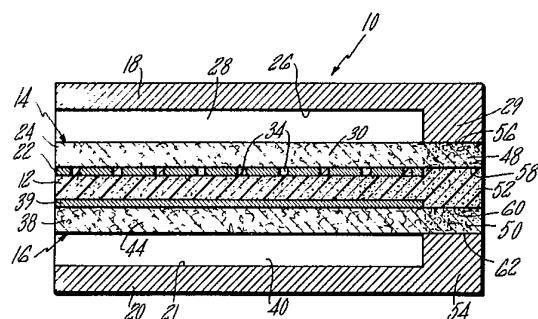
24 Patent erteilt: 15.09.1980

74 Vertreter:
Patentanwälte Dr. Ing. Hans A. Troesch und
Dipl.-Ing. Jacques J. Troesch, Zürich

54 Brennstoffzelle mit einer Elektrolytspeichermatrize.

57 Die Brennstoffzelle weist eine Anodenkatalysatorschicht auf einer Seite dieser Matrize und eine Kathodenkatalysatorschicht auf der anderen Seite der Matrize auf, wobei jede Katalysatorschicht auch eine mit der Matrize in Berührung stehende aktive Zone umfasst. Die Speicherschicht (24) weist einen aktiven Teil (30) in unmittelbarem Kontakt mit der ganzen der Matrize abgewandten Seite einer Katalysatorschicht (22) auf. Die aktive Zone (30) der Speicherschicht (24) ist kontinuierlich porös, mit Bezug auf den Elektrolyten hydrophil, im wesentlichen frei vom Katalysator und hydrophoben Material. Die aktive Zone (30) der Speicherschicht (24) weist zudem einen wahllos verteilten Porengrößenbereich auf, der im wesentlichen, mit Bezug auf die größten Poren der Matrize, keine feineren Poren umfasst.

Im Gegensatz zu bekannten Brennstoffzellen befindet sich keine separate Schicht eines Elektrolytspeichermaterials hinter dem Substrat, somit sind keine Löcher im Substrat notwendig, auch benötigt das Substrat keine spezielle Behandlungen zur Bildung von Sickerwegen von der Elektrolytmatrize zu der Speicherschicht. Das Substrat (i.e. die Elektrolytspeicherschicht) besteht aus hydrophilem Material, dessen Porengrößenbereich wahllos verteilt ist. Die kleineren Poren dienen als Speicher für überschüssigen Elektrolyten, wohingegen die größeren Poren wesentlich frei von Elektrolyt bleiben und dadurch die nötigen Gasdurchgänge durch das Substrat zur Katalysatorschicht bilden.



PATENTANSPRÜCHE

1. Brennstoffzelle mit einer Elektrolytspeichermatrix (12), einer Anodenkatalysatorschicht (22) auf einer Seite dieser Matrize und einer Kathodenkatalysatorschicht (39) auf der anderen Seite der Matrize, wobei jede Katalysatorschicht auch eine mit der Matrize in Berührung stehende aktive Zone umfasst, gekennzeichnet durch eine Speicherschicht (24), welche einen aktiven Teil (30) in unmittelbarem Kontakt mit der ganzen, der Matrize (12) abgewandten Seite einer Katalysatorschicht (22) aufweist, wobei die aktive Zone (30) der Speicherschicht (24) kontinuierlich porös, mit Bezug auf den Elektrolyten hydrophil, im wesentlichen frei von Katalysator- und hydrophobem Material ist, wobei die aktive Zone (30) der Speicherschicht (24) einen wahllos verteilten Porengrößenbereich aufweist und im wesentlichen mit Bezug auf die grössten Poren der Matrize keine feineren Poren umfasst.

2. Brennstoffzelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine Katalysatorschicht (22) an die Speicherschicht (24) gebunden ist.

3. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die eine Katalysatorschicht (22) eine Anzahl regelmässig verteilter Durchgänge (34) umfasst, welche die Matrize (12) und Speicherschicht (24) untereinander verbinden.

4. Brennstoffzelle nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die besagten Durchgänge aus Öffnungen (34) in der einen Katalysatorschicht (22) bestehen.

5. Brennstoffzelle nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Öffnungen (34) mit hydrophilem Material gefüllt sind.

6. Brennstoffzelle nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das hydrophile Material hauptsächlich aus Matrizenmaterial besteht.

7. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die eine Katalysatorschicht (22) die Anodenkatalysatorschicht ist.

8. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Speicherschicht (24) aus Kohlenstoffpapier besteht.

9. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Matrize (12) einen Phosphorsäureelektrolyten umfasst.

10. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 9, gekennzeichnet durch ein Substrat (38) mit einem aktiven Teil (44) in unmittelbarem Kontakt mit der ganzen, der Matrize (12) abgewandten Seite der aktiven Fläche der zweiten Katalysatorschicht (39), wobei der aktive Teil (44) des Substrates (38) porös, mit Bezug auf den Elektrolyten hydrophil und wesentlich frei vom Katalysator- und hydrophobem Material ist, und der aktive Teil (44) des Substrates (38) einen wahllos verteilten Porengrößenbereich aufweist, wobei die meisten Poren gröber als die grössten Poren des aktiven Teiles (30) der Speicherschicht (24) sind.

11. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 10, welche ferner eine Trennplatte mit einem zentralen Teil und einem Randteil, wobei der zentrale Teil in einem Abstand von der Speicherschicht angeordnet ist und so eine Brennstoffkammer gebildet wird, und eine zweite Trennplatte mit einem zentralen Teil und einem Randteil, wobei der zentrale Teil in einem Abstand vom Substrat angeordnet ist und so eine Oxydationsmittelkammer gebildet wird, umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass die Speicherschicht (24) und das Substrat (38) Randabdichtungszonen (48, 50) umfassen, wobei die abdichtenden Randzonen (48) der Speicherschicht (24) zwischen der Matrize (12) und den Randteilen (29) der ersten Trennplatte (18) und wobei die Randzonen (50) des Substrates (38) zwischen der Matrize (12) und dem Randteil (54) der zweiten Trennplatte (20) eingeklemmt sind und wobei die abdichtenden Teile porös,

mit Bezug auf den Elektrolyten hydrophil sind und einen Porengrößenbereich aufweisen, welcher dem Bereich der Matrize ähnlich ist.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Brennstoffzellen mit einer Elektrolytspeichermatrix.

In einer Brennstoffzelle befindet sich der Elektrolyt zwischen zwei Elektroden. Diese Elektroden umfassen oft ein Substrat und einen Katalysator; das Substrat dient nur als Katalysatorträger und muss so gestaltet sein, dass während dem Betrieb der Katalysator in ständiger Berührung mit dem Elektrolyten ist. Die Elektrode muss ebenfalls so beschaffen sein, dass das Reaktionsmittel, wie z. B. Wasserstoffgas, in das Substrat eindringen kann. Im bekannten Stand der Technik wird allgemein angenommen, dass das Reaktionsmittel, der Katalysator und der Elektrolyt in einem Dreiphasenkontakt stehen, und zwar an der Stelle, an welcher die elektrochemische Reaktion stattfindet. Bekannte Elektroden, z.B. jene, welche in den in den US-Patenten 2 969 315 und 2 928 783 beschriebenen Zellen eingesetzt wurden, sind oft poröse Nickelelektroden, in denen der Katalysator gleichmässig durch die Dicke der ganzen Elektrode verteilt vorliegt. In bekannten Zellen wurde der Elektrolyt zirkuliert, so dass Wasser ausserhalb der Zelle beigefügt oder entzogen werden konnte. Dadurch konnte das Elektrolytvolumen in der Zelle relativ konstant gehalten werden. Auf jeden Fall zogen geringe Veränderungen des Elektrolytvolumens nur eine Veränderung der Lage der Dreiphasenzone innerhalb des Elektrodensubstrates nach sich. In neueren Zellen befindet sich der Elektrolyt in einer zwischen den Elektroden angebrachten Matrize. In diesen Zellen wird das Wasser, das während dem Betrieb hergestellt wird, durch Verdampfung in einen der Reaktionsgasströme entfernt. Damit das Wasser in den Reaktionsgasstrom gelangt, muss es in Form von Wasserdampf die Elektrode durchqueren, jedoch darf die Elektrode nicht vollständig mit Flüssigkeit getränkt werden, da hierbei das Reaktionsgas nicht mehr in die Elektrode eindringen kann, um mit dem Elektrolyten im Bereich des Katalysators zu reagieren. Bemühungen, diese Probleme zu vermeiden, führten zur Entwicklung von biporösen Elektroden. Eine solche biporöse Elektrode ist im US-Patent 3 077 508 beschrieben. Hiernach umfasst die biporöse Struktur eine grobporige Schicht auf der Seite, die mit dem Gas in Berührung steht, und eine feinporige Schicht auf der Seite, die mit dem Elektrolyten in Berührung steht. Diese feinporige Schicht ist natürlich mit einem Katalysator aktiviert. Dies kann auch für die feinporige Schicht zutreffen, obwohl dies nicht erforderlich ist. Durch die hohen Kapillarkräfte innerhalb der feinporigen Schicht wird der Elektrolyt in der feinporigen Schicht zurückgehalten, wobei die grobporige Schicht von Elektrolyten frei bleibt und dadurch das Reaktionsgas immer in das Elektrodensubstrat eindringen kann. Die elektrochemische Reaktion findet ungefähr an der Grenze zwischen der grob- und der feinporigen Schicht statt, an welcher eine Dreiphasenzone besteht. Jedoch waren die feinporigen Schichten jener früher bekannten Zellen im allgemeinen sehr dünn, so dass andere Mittel zur Regelung der Volumenveränderung des Elektrolyten benötigt wurden.

Innerhalb einer Elektrode, bei der ein Katalysator gleichmässig durch das Substrat verteilt ist, spielt es keine Rolle, ob zum Beispiel der Elektrolyt die Hälfte oder drei Viertel der Elektrode füllt, da ein Katalysator sich immer an dem Übergang zwischen dem Elektrolyten und dem Reaktionsgas befindet. Darum ist es notwendig, dass das Reaktionsgas den Teil der Elektrode, der nicht mit Elektrolyt gefüllt ist, durchziehen kann. Jedoch findet die elektrochemische Reaktion nur an der Dreiphasenzone statt, und ein Katalysator, der sich nicht in dieser

Zone befindet, reagiert nicht und wird praktisch vergeudet. Spätere Entwicklungen führten zu Elektroden, in welchen der Katalysator nicht durch das ganze Substrat verteilt war, jedoch als sehr dünne Schicht auf der Oberfläche des Substrates, die den Elektrolyten berührte, angebracht war. In einer solchen Elektrode müssen Gasdurchgänge vorgesehen sein, welche sich innerhalb des Substrates zu der Katalysatorschicht ausdehnen. Um sicher zu gehen, dass das Reaktionsgas die Katalysatorschicht erreicht, war es notwendig, ein hydrophobes Substrat zu benutzen, welches keine grössere Menge Elektrolyt zurückhalten kann und dadurch den Weg des Reaktionsgases durch das Substrat zur Katalysatorschicht nicht versperren kann. Dies ist der verbreitetste Elektrodenotyp der heutigen Brennstoffzellen. Jedoch ist es in den Brennstoffzellen, in welchen kein Elektrolyt zirkuliert, noch immer notwendig, überschüssiges Wasser durch Verdampfung in einen der Reaktionsgasströme zu entfernen und/oder die überschüssige Elektrolytmenge irgendwo in der Zelle aufzuspeichern, besonders bei Abschaltung, wenn der Wasserdampf innerhalb des Gasstromes zur Flüssigkeit kondensiert. Bei hydrophilen Substraten würde der kondensierte Wasserdampf das Volumen des Elektrolyten vergrössern und einen Flüssigkeitsfilm auf der Rück- oder Innenseite des Substrates bilden, wodurch dieser Film den Gasfluss durch das Substrat beim Einschalten der Zelle verhindert.

Lösungen zu den obengenannten Problemen wurden in den US-Patentschriften 3 779 811 und 3 905 832 beschrieben und dargelegt.

Bei den bekannten Zellen wird eine poröse Elektrolytspeicherplatte in den Reaktionsgasstrom gestellt. Poröse Durchgänge bilden eine Elektrolytverbindung zwischen der porösen Platte und der Elektrode. Das Elektrolytvolumen der Brennstoffzelle wird durch die Bewegung des Elektrolyten durch die porösen Durchgänge geregelt, wodurch die elektrochemische Leistung der Zelle stabilisiert und eine Überschwemmung der Elektrode verhindert wird. In der hier beschriebenen Form besteht die Elektrode aus einem leitenden Nickelgitter, welches in eine einheitliche Mischung aus Platin- und Polytetrafluoräthylen-Teilchen eingebettet ist, wodurch die Elektrode grundsätzlich hydrophob ist. Gemäss US-Patent 3 905 832 liegt das hydrophile Elektrolytspeichermaterial an dem hydrophoben Elektrodensubstrat.

Verbindungswege zwischen dem Speichermaterial und der Elektrolytmatrize werden dadurch erhalten, dass Löcher in der Elektrode vorgesehen sind, welche mit einem hydrophilen Material gefüllt sind, oder dass kleine Teile des Elektrodensubstrates hydrophil gehalten werden und einen Sickerweg zwischen der Elektrolytmatrize und dem Speichermaterial bilden. Hierdurch wird ein Speicher für überschüssigen Elektrolyten erhalten, ohne dass der Gasfluss durch die hydrophoben Flächen des Substrates wesentlich beeinträchtigt würde.

Obwohl die Erfindungen, die in den zwei vorhergehenden Patenten beschrieben wurden, zufriedenstellende Resultate ergaben, hatten sie jedoch gewisse Nachteile wie z. B. eine an der Dicke umfangreichere Zelle. Ein weiterer Nachteil liegt in der Vergrösserung des Spannungsverlustes, der entweder durch verringerten Kontakt zwischen der Elektrode und der Trennplatte, oder durch zusätzliches Material entsteht, durch das der elektrische Strom fliessen soll. Grössere Kosten sind ein weiteres Problem. Diese sind nicht nur durch die Kosten der Speicherschicht oder des Materials bedingt, sondern auch durch grössere Kosten der Elektrodenfabrikation, die durch diese Brennstoffzellenkonstruktion notwendig wurden.

Ein Ziel der vorliegenden Erfindung ist, eine Brennstoffzelle zu schaffen, in welcher Volumenänderungen des Elektrolyten ausgeglichen werden können und welche dünn, leicht herzustellen und relativ billig ist.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine Brennstoff-

zelle mit einer Elektrolytspeicherplatte, einer Anodenkatalysatorschicht auf einer Seite dieser Matrize und einer Kathodenkatalysatorschicht auf der anderen Seite der Matrize, wobei jede Katalysatorschicht auch eine mit der Matrize in Berührung stehende aktive Zone umfasst, gekennzeichnet durch eine Speicherschicht, welche einen aktiven Teil in unmittelbarem Kontakt mit der ganzen der Matrize abgewandten Seite einer Katalysatorschicht aufweist, wobei die aktive Zone der Speicherschicht kontinuierlich porös, mit Bezug auf den Elektrolyten hydrophil, im wesentlichen frei von Katalysator- und hydrophobem Material ist, wobei die aktive Zone der Speicherschicht einen wahllos verteilten Porengrössenbereich aufweist und im wesentlichen, mit Bezug auf die grössten Poren der Matrize keine feineren Poren umfasst.

15 Gemäss einer bevorzugten Form befindet sich die Speicherschicht hinter dem Anodenkatalysator.

Im Gegensatz zu bekannten Brennstoffzellen befindet sich keine separate Schicht eines Elektrolytspeichermaterials hinter dem Substrat, somit sind keine Löcher im Substrat notwendig, auch benötigt das Substrat keine speziellen Behandlungen zur Bildung von Sickerwegen von der Elektrolytmatrize zu der Speicherschicht. Das Substrat (i. e. die Elektrolytspeicherschicht) besteht aus hydrophilem Material, dessen Porengrössenbereich wahllos verteilt ist. Die kleineren Poren dienen als Speicher für überschüssigen Elektrolyten, wohingegen die gröberen Poren wesentlich frei von Elektrolyt bleiben und dadurch die nötigen Gasdurchgänge durch das Substrat zur Katalysatorschicht bilden.

Zur Gewährleistung, dass die Elektrolytmatrize stets mit Elektrolyt gefüllt ist, sollten die Poren des Substrates nicht kleiner sein als die grössten Poren der Matrize. Durch diese Konstruktion sind die Kapillarkräfte innerhalb des Substrates geringer als die Kapillarkräfte innerhalb der Matrize. Deshalb gelangt kein Elektrolyt in das Substrat, es sei denn, es wäre genügend Elektrolyt vorhanden und die Matrize wäre voll. Andererseits, falls sich das Elektrolytvolumen innerhalb der Zelle verringert, wird sich der Elektrolyt vom Substrat in die Matrize entleeren, wobei die Austrocknung der Matrize verhindert wird. Man hat zur Überraschung gefunden, dass ein poröses, hydrophiles Substrat, dessen Porengrössenbereich wahllos verteilt ist, genügend Porosität behält, auch wenn es teilweise mit Elektrolyt gefüllt ist, so dass das Reaktionsgas das Substrat senkrecht zu seiner Dicke leicht durchquert, ohne dass hierzu hydrophobe Flächen benötigt würden. Es wurde z. B. gefunden, dass eine Anzahl Kohlenstoffpapiere, welche einen grossen Porengrössenbereich aufweisen, sich gut als Elektrolytspeicher sowie als Elektrodensubstrate eignen.

50 Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform befindet sich die obengenannte Elektrolytspeicherschicht hinter der Anodenkatalysatorschicht, wobei das Substrat bzw. die Schicht hinter der Kathodenkatalysatorschicht ebenfalls porös und völlig hydrophil ist. Die Porengröße dieser Schicht wird so gewählt, dass sie grösser ist als diejenige der Schicht hinter dem Anodenkatalysator, so dass sie während dem Betrieb fast trocken bleibt und die Volumenänderungen der Flüssigkeit durch die hinter dem Anodenkatalysator angeordnete Speicherschicht aufgenommen werden. Bei Abschaltung der Zelle kann sie die grossen Wassermengen, welche aus der sie umgebenden Atmosphäre kondensieren, aufsaugen und speichern. Beim Einschalten entleert sie sich schnell und erlaubt so dem Oxydationsmittel einen bequemen Durchgang zum Katalysator.

55 Zum besseren Verständnis der Erfindung wird bezug genommen auf die nachfolgende Beschreibung der bevorzugten Ausführungsform und auf die beiliegende Figur 1, welche einen Querschnitt der Brennstoffzelle gemäss der vorliegenden Erfindung darstellt.

60 Mit Bezug auf Figur 1 umfasst die Brennstoffzelle 10 eine

Elektrolytmatrize 12, eine Anode 14, eine Kathode 16 und Trennwände 18, 20. Eine solche Brennstoffzelle kann mit Phosphorsäure als Elektrolyten betrieben werden, jedoch eignet sich die Erfindung ebenfalls für Brennstoffzellen, welche mit anderen Elektrolyten wie Kaliumhydroxyd oder geschmolzenem Karbonat betrieben werden.

Die Anode 14 umfasst eine Katalysatorschicht 22, welche an eine Speicherschicht 24 gebunden ist; somit ist die Speicherschicht gemäss dieser Ausführungsform ebenfalls das Elektrodensubstrat. Die Trennplatte 18 umfasst eine Zentralzone 26 und eine Randzone 29. Die Zentralzone liegt in einem Abstand von der Speicherschicht 24, wobei eine Brennstoffkammer 28, in welche Wasserstoff oder andere passende Brennstoffe eingeführt werden können, gebildet wird. In einer Brennstoffzellenanlage würde sich auf der, der Brennstoffkammer abgewandten Seite der Trennplatte 18 die Oxydationsmittelkammer der anliegenden Zelle befinden. Der Teil der Speicherschicht 24, welcher direkt dem Brennstoff in der Brennstoffkammer 28 ausgesetzt ist, wird als aktiver Teil 30 der Speicherschicht bezeichnet. Der Teil der Katalysatorschicht, welcher an den aktiven Teil 30 stösst, wird als aktive Fläche der Katalysatorschicht bezeichnet. Der aktive Teil 30 ist gegenüber dem Elektrolyten hydrophil, porös und umfasst keinen Katalysator oder hydrophobes Material. Die Katalysatorschicht 22 ist nur auf die Oberfläche aufgebracht, hierbei kann ein leichtes Eindringen dieser Katalysatorschicht in die Oberflächenporen der Speicherschicht nicht vermieden werden. Die Speicherschicht 24 kann aus einem beliebigen porösen, hydrophilen elektrisch leitfähigen, mit Bezug auf den Elektrolyten inertem Material bestehen. Bekanntes Kohlenstoffpapier lässt sich gut als Speichermaterial für Brennstoffzellen, die als Elektrolyt Phosphorsäure enthalten, verwenden. Die Katalysatorschicht 22 besteht aus Katalysatorpartikeln, welche mit einem hydrophoben Material wie Polytetrafluoräthylen verbunden werden. Als Katalysator wird Platin auf einem partikularen Kohlenstoffträger bevorzugt. Die Zusammensetzung der Katalysatorschicht ist nicht wichtig für diese Erfindung und beliebige bekannte Katalysatorschichtzusammensetzung oder eine neu entwickelte Katalysatorzusammensetzung kann in dieser Erfindung eingesetzt werden.

Nach dem bekannten Stand der Technik ist es wichtig, dass die Matrize 12 sowohl während dem Betrieb als auch während der Stilllegung stets vollständig mit Elektrolyt gefüllt ist. Deshalb wird vor der ersten Inbetriebnahme genügend Elektrolyt in die Brennstoffzelle eingeführt, dass die Matrize wenigstens ganz gefüllt wird. Während dem Betrieb entsteht in der Brennstoffzelle Wasser, das den Elektrolyten verdünnt und so sein Gesamtvolumen über dasjenige, welches in der Matrize gespeichert werden kann, hinaus vergrössert. Ausserdem kann, wenn die Zelle abgeschaltet wird, das Flüssigkeitsvolumen sich um das 2- bis 3fache vergrössern, da sie Wasserdampf aus der Atmosphäre und aus den Brennstoffkammern aufnimmt. Dieses überschüssige Flüssigkeitsvolumen muss eine Ausweichmöglichkeit haben. Die Speicherschicht 24 liefert diesen Raum innerhalb ihrer Poren. Die Übertragung dieser überschüssigen Flüssigkeit, die sich in der Matrize 12 aufbaut, muss durch die Katalysatorschicht 22 geschehen. Um sicher zu gehen, dass die Flüssigkeitsübertragung zwischen der Matrize 12 und der Speicherschicht 24 in beiden Richtungen gewährleistet ist, sind Löcher 34 in der Katalysatorschicht vorgesehen. Diese Löcher sind vorzugsweise mit hydrophilem Matrizenmaterial gefüllt. Obwohl bei dieser Ausführung Öffnungen durch die Katalysatorschicht 22 vorhanden sind, wurde gefunden, dass diese Öffnungen in vielen Fällen nicht notwendig sind, da die Katalysatorschicht 22 sowohl hydrophile als auch hydrophobe Poren aufweist. Versuche haben gezeigt, dass gewöhnlich eine genügende Elektrolytübertragungsfähigkeit durch die hydrophilen Poren der Katalysatorschicht besteht. Auf jeden Fall können

die Öffnungen einfach als Vorsichtsmassnahme eingefügt werden.

Die Flüssigkeitsübertragung innerhalb der Brennstoffzelle geschieht durch Kapillarkräfte. Je feiner die Poren um so grösser die Kapillarkraft und um so grösser die Fähigkeit, Flüssigkeit zu speichern. Da die Matrize 12 immer mit Elektrolyt gefüllt bleiben muss, muss sie feinere Poren aufweisen als die Speicherschicht 24, sonst würde der Elektrolyt der Matrize 12 in die Poren der Speicherschicht eindringen und somit die Matrize teilweise entleeren. Im Einklang mit dieser Erfindung sind im wesentlichen alle Poren der Speicherschicht 24 gröber als die Poren der Matrize; somit werden die Poren der Speicherschicht sich erst füllen, nachdem die Matrize gefüllt ist, und sich in die Matrize entleeren, wenn das Flüssigkeitsvolumen der Zelle abnimmt.

Während dem Betrieb der Zelle muss das Wasserstoffgas oder andere Brennstoffgase die Speicherschicht 24 zu der Katalysatorschicht 23 hin durchqueren. Nach dem bekannten Stand der Technik mussten die Schichten, die die Brennstoffkammern von der Katalysatorschicht trennen, entweder mit Löcher oder hydrophoben Flächen versehen werden, um einwandfreie Gasdurchgänge zu gewährleisten. Jedoch wurde unerwarteter Weise gefunden, dass dies nicht notwendig ist. Es wurde gefunden, dass die Speicherschicht 24, deren Dicke die Dicke der bekannten Elektrodensubstrate nicht übersteigen darf, in seinen feineren Poren eine genügende Speicherkapazität aufweist, so dass das überschüssige Flüssigkeitsvolumen gespeichert werden kann und die gröberen Poren leer bleiben und so einwandfreie Durchgänge gewährleisten, damit das Gas aus der Brennstoffkammer durch die Speicherschicht zu der Katalysatorschicht gelangen kann. Dies trifft auch auf die Kohlenstoffpapiere zu, die einen grossen Bereich von Porengrössen aufweisen. Es wird angenommen, dass andere poröse Elektrodensubstratmaterialien mit ähnlichen Porespektren eine befriedigende Leistung ergeben, wie z. B. poröse hydrophile Kunststoffe (Polysulfon, welches behandelt wurde, um es benetzbar zu machen); gesinterte Metalle können in Basenelektrolytzenellen eingesetzt werden.

Versuche mit Zellen gemäss dieser Erfindung ergaben, dass ein zufriedenstellender Betrieb erwartet werden kann, wenn die Speicherschicht bis zu 60% mit Elektrolyt gefüllt ist. Dies entspricht für die in den Versuchen eingesetzten Zellen etwa dem zwei- bis dreifachen Füllvolumen bei Normalbetrieb. Dies besagt jedoch nicht, dass die Füllung der Speicherschicht keinen Einfluss auf die Verteilung des Brennstoffes in die Katalysatorschicht hätte, jedoch sind die Diffusionseigenschaften des Wasserstoffes so, dass die Anodenseite der Brennstoffzelle gegenüber verringrigerer Verfügbarkeit von Brennstoff nicht empfindlich ist. Die Dicke der Speicherschicht ist von Faktoren wie der maximal erwarteten Flüssigkeitsmenge, der Porosität des eingesetzten Materials und einem annehmbaren Sicherheitsfaktor abhängig. Diese Dicke kann genau durch Fachleute festgelegt werden.

Die Kathode ist gegenüber verringrigerer Verfügbarkeit von Oxydationsmittel nicht so tolerant als die Anode gegenüber verringrigerer Verfügbarkeit von Wasserstoff. Aus diesem Grund ist die Elektrolytspeicherung hinter dem Anodenkatalysator einer Speicherung hinter dem Kathodenkatalysator vorzuziehen. Eine normale wasserabstossende Kathode kann zusammen mit der Anodenspeicherschicht der vorliegenden Erfindung für viele Anwendungen eingesetzt werden. Jedoch soll die Substratschicht hinter der Kathode bevorzugt Elektrolyt beim Abschalten der Zelle, wenn sich das Elektrolytvolumen bis auf das mehrfache seines Betriebsvolumens infolge der Verdampfung der Flüssigkeit aus einer feuchten Atmosphäre vergrössert, speichern. Somit weist in der bevorzugten Ausführungsform der Figur 1, die Kathode 16 auch ein nicht wasserabstossendes Substrat 38 auf, an welches eine Katalysatorschicht

39 gebunden ist. Die Trennplatte 20 umfasst einen zentralen Teil 21 in einem Abstand vom Substrat 38, wobei so eine Oxydationsmittelkammer 40 gebildet wird. Der Teil des Substrates 38, der dem Oxydationsmittel in der Kammer 40 direkt ausgesetzt ist, wird als aktiver Substratteil 44 bezeichnet. Der Teil der Katalysatorschicht 39, der an den aktiven Teil 44 angrenzt, ist die aktive Fläche der Katalysatorschicht. Wie bereits angegeben, ist das Substrat 38 nicht zum Zweck vorgesehen, überschüssige Elektrolyten während dem Betrieb der Zelle zu speichern und wird deshalb nicht als Speicherschicht bezeichnet. Jedoch weist dieses Substrat, wie die Speicherschicht 24 und im Gegensatz zum früheren Stand der Technik, kein wasserabstossendes oder hydrophobes Material in seinem aktiven Teil 44 auf; es unterscheidet sich von der Speicherschicht 24 nur durch die Tatsache, dass ein Grossteil der Poren (je mehr desto besser) im aktiven Teil grösser sind als die Poren des aktiven Teiles 30 der Speicherschicht 24, welche sich während des Betriebes der Zelle mit Elektrolyt füllen. Dies besagt, dass der aktive Teil des Substrates 38 einige Poren aufweisen kann, welche feiner sind als die grössten Poren des aktiven Teiles 30 der Speicherschicht 24, jedoch bleiben die meisten dieser feineren Poren während des Betriebes der Zelle trocken, da der grösste Teil der erwünschten Elektrolytspeicherung während des Betriebes der Zelle in den noch feineren Poren der Speicherschicht erhalten wird. Nur beim Abschalten ist genügend Flüssigkeitsvolumen vorhanden, um die gröberen Poren des aktiven Teiles des Substrates zu füllen. Auf diese Art und Weise gelangt der überschüssige Elektrolyt zuerst in die Speicherschicht 24 und nicht in das Substrat 38. Das Substrat 38 kann jedoch grosse Flüssigkeitsmengen bei Abschaltung der Zelle aufnehmen. Bei der Inbetriebnahme entleert sich das Substrat 38 zuerst, da es die grössten Poren aller vorhandenen Elemente aufweist.

Das Wort Substrat bezeichnet normalerweise die Schicht hinter dem Katalysator, an welche der Katalysator gebunden ist, jedoch zum Zweck dieser Beschreibung einschliesslich der Patentansprüche ist die Speicherschicht 24 auch ein Substrat, und das Wort Substrat bezeichnet auch die Schicht hinter der Katalysatorschicht unabhängig davon, ob die Katalysatorschicht daran gebunden ist oder nicht. So wäre die Schicht 38 ein Substrat, sogar wenn die Kathodenkatalysatorschicht 39 an die Oberfläche der Matrize 12 und nicht an die Schicht 38 gebunden wäre.

Gemäss einem anderen Aspekt dieser Erfindung umfassen die Speicherschicht 24 und das Substrat 38 jeweils abdichtende Randteile 48 bzw. 50. Diese abdichtenden Randteile sind zwischen den Endteilen 52 der Matrize 12 und den Endteilen 29, 54 der Trennplatten 18 bzw. 20 eingeklemmt. Die abdichtenden Teile 48, 50 sind mit Matrizenmaterial getränkt, so dass die Porengrössenverteilung der abdichtenden Teile der Verteilung in der Matrize 12 ähnlich ist. Somit sind die abdichtenden Teile 48, 50 stets mit Elektrolyt gefüllt, solange die Matrize 12 mit Elektrolyt gefüllt ist. Dabei werden nasse Abdichtungen auf den Oberflächen 56, 58, 60 und 62, wie im US-Patent 3 867 209 beschrieben, erhalten. Die Abdichtungen verhindern das Entweichen von Reaktionsgas aus dem Innern der Zelle. Jedoch hängt die vorliegende Erfindung nicht von dem Typ der Abdichtungen, welche hier beschrieben werden, ab, andere Abdichtungsmittel können auch eingesetzt werden.

Diese Erfindung bringt etliche Vorteile gegenüber dem bekannten Stand der Technik. So z. B. schliesst sie kostspielige Schritte, wie die Herstellung wasserabstossender Elektrodensubstrate, damit diese wenigstens an auserwählten Punkten hydrophob sind, um Gasdurchgänge zu sichern, aus. Die Speicherschicht dient auch als Elektrodensubstrat, so dass die Notwendigkeit von separaten Substrat- und Speicherschichten entfällt. Im Vergleich zu Strukturen, welche separate Speicherschichten hinter der Elektrodensubstratschicht aufweisen, sind die Diffusionsverluste von Wasserdampf wesentlich niedriger,

da der Wasserstoffstrom nur durch die Speicherschicht zum Katalysator und nicht durch eine Speicherschicht und ein Elektrodensubstrat diffundiert. Auch können Zellengewicht und Dicke verringert werden, da die Speicherschicht allein nicht dicker ist oder bevorzugt weniger dick ist als die Kombination eines Substrates und einer Speicherschicht. Als Alternative kann die Elektrolytspeicherfähigkeit für eine gegebene Dicke einer Zelle vergrössert werden. Die Tafel 1 gibt Eigenschaften der verschiedenen Kohlenstoffpapiere an, die als Speicherschicht gemäss dieser Erfindung untersucht wurden. Es ist bemerkenswert, dass die mittlere Porengröße für die verschiedenen Papiere zwischen 14 und 83 μ liegt, und dass eine breite Porengrössenverteilung sowie eine enge Porengrössenverteilung vergleichbare, befriedigende Resultate lieferten. Die Matrize und Randabdichtungen, welche in den Zellen, welche diese Substrate und Speicherschichten aufwiesen, eingesetzt wurden, hatten Porengrössen von 1,0 bis 5,0 μ .

Tafel 1

20 Kohlenstoffpapiere, die als Brennstoffzellelektrolytspeicher gemäss dieser Erfindung eingesetzt wurden.

		Mittlere Porengröße (μ)	Porengrössenbe- reich (μ)	Poro- sität %	Dicke (μ)
25					
			Min.	Max.	
	A	83	60	110	80
	B	41	19	85	75
30	C	59	42	86	85
	D	59	39	86	457
	E	14,4	2,5	82	330
	F	16	3	83	381
35	G	14	6	75	75
	H	17	3	88	406

Beispiel I

In einem Versuch bestanden die Anodenspeicherschicht und das Kathodensubstrat aus Kohlenstoffpapier (mit B in Tafel 1 bezeichnet). Die Anodenspeicherschicht war nicht wasserabstossend, wohingegen das Kathodensubstrat mit einer Beladung von 4 mg/cm² Polytetrafluoräthylen (PTFE) wasserabstossend gestaltet wurde. Die Matrize enthielt 96% Siliziumkarbid und 4% PTFE, war 254 μ dick und hatte eine durchschnittliche Porengröße von 2 μ . Die Leistung der Zelle war der anderen Leistung mit konventionellen wasserabstossenden Anodensubstraten ebenbürtig.

Beispiel II

In einer weiteren Zelle bestand die Speicherschicht hinter der Anodenkatalysatorschicht aus Kohlenstoffpapier (C in Tafel 1) und umfasste kein hydrophobes wasserabstossendes Material. Das Kathodensubstrat bestand aus Kohlenstoffpapier (E in der Tafel 1) und war mit 4 mg/cm² PTFE wasserabstossend gestaltet. Die Matrize war die gleiche wie in Beispiel I. Diese Zelle wies die gleiche Leistung wie Zellen mit konventionellen Elektroden und wasserabstossenden Substraten auf.

Beispiel III

60 Eine ausschliesslich hydrophile Zelle wurde auch untersucht. Die Anodenspeicherschicht war aus Kohlenstoffpapier (B in Tafel 1) und nicht wasserabstossend. Das Kathodensubstrat bestand aus Kohlenstoffpapier (A der Tafel 1) und war nicht wasserabstossend.

65 Die in den Beispielen I und II beschriebene Matrize wurde eingesetzt und die Ränder der Anodenspeicherschicht und dem Kathodensubstrat waren mit Siliziumkarbid / PTFE getränkt, um nasse Abdichtungen zu bilden. Auf die Ähnlichkeit der

Porengrösse zwischen der Anodenspeicherschicht und dem Kathodensubstrat wird hingewiesen. Dies stellte keine Probleme dar, da während des Betriebes der Zelle die feineren Poren der teilweise gefüllten Anodenspeicherschicht das Kathodensubstrat wesentlich trocken hielten. (Der Elektrolytgehalt in der Kathode betrug weniger als 5% des Porenvolu-

mens, mit Bezug auf die Porenspektren der Anode und der Kathode.) Obwohl die Zellenleistung nur ungefähr 95% der Leistung einer konventionellen Zelle mit wasserabstossenden Anoden und Kathoden betrug, wird nicht angenommen, dass die niedrigere Leistung dieser Erfindung zuzuschreiben ist.

Fig. 1

