

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

H01M 4/88 (2006.01)

H01M 4/86 (2006.01)

C25B 11/00 (2006.01)

专利号 ZL 02812343.3

[45] 授权公告日 2006 年 8 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1272865C

[22] 申请日 2002.6.18 [21] 申请号 02812343.3

[30] 优先权

[32] 2001.6.23 [33] DE [31] 10130441.2

[86] 国际申请 PCT/EP2002/006706 2002.6.18

[87] 国际公布 WO2003/004726 德 2003.1.16

[85] 进入国家阶段日期 2003.12.19

[71] 专利权人 犹德有限公司

地址 德国多特蒙德

共同专利权人 加斯卡特有限公司

[72] 发明人 K·亚诺维兹 T·德雷瑟尔

P·沃特灵 R·贝克曼

T·斯特因梅兹 R·克菲尔

K-H·杜勒 F·樊克

H-J·科恩克

审查员 张晓琳

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 刘明海

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 5 页

[54] 发明名称

气体扩散电极的制备方法

[57] 摘要

用一种用于由在 PTFE 底材上的银催化剂制备气体扩散电极的方法，可以在避免现有技术中的缺点的情况下达到可重复的结果，其中这通过下面所述而实现：用润湿液体充满粉末状银催化剂的多孔体系；将这样获得的粉末与尺寸稳定的固体混合，其中该附加固体的粒度大于银催化剂的粒度；将此物料在第一个研光机步骤中成型为均匀的催化剂带；在第二个研光机步骤中将一种导电的导体材料压入催化剂带中；并将两种填料在电极制备后通过在 110°C 下的回火步骤而去除。

1.由粉末状的银催化剂制备气体扩散电极的方法,所述银催化剂是在PTFE底材上,该方法的特征为,

—用润湿液体充满粉末状银催化剂的多孔体系,

—将这样获得的粉末与尺寸稳定的固体混合,其中该附加固体的粒度大于银催化剂的粒度,

—将此物料在第一个研光机步骤中成型为均匀的催化剂带,

—在第二个研光机步骤中将一种导电的导体材料压入催化剂带中,并

—将所述润湿液体和尺寸稳定的固体在电极制备后通过在110°C下的回火步骤而去除。

2.根据权利要求1的方法,其特征为,作为润湿液体使用5质量%异丙醇,作为固体使用30质量%碳酸铵或碳酸氢铵,基于混合物料的总质量计。

3.根据权利要求1的方法,其特征为,作为润湿液体使用表面活性剂,它既浸入催化剂的多孔体系,又降低表面摩擦,以使得银催化剂可以滑脱压缩区域,并且尺寸稳定的碳酸铵和PTFE抵挡辊压。

4.根据权利要求3的方法,其特征为,所述表面活性剂是5质量%辛基苯氧基聚乙氧基乙醇,基于混合物料的总质量计。

5.根据权利要求1的方法,其特征为,在第一个研光机步骤中,制备厚度为0.2-0.5 mm的均匀催化剂带。

6.根据上述权利要求之一的方法,其特征为,在第一个研光机步骤中,调节辊距为350 μm,辊每分钟送料2米。

7.根据权利要求1-5之一的方法,其特征为,作为导电的导体材料使用丝的直径为0.15 mm且网眼尺寸为0.45 mm的镀有10 μm厚的银沉积层的镀银的镍丝织物。

气体扩散电极的制备方法

本发明涉及一种制备在权利要求 1 中所说明的类型的多孔气体扩散电极的方法。这样的气体扩散电极可以例如基于用于电化学电解池，特别是氯碱电解，或碱性燃料电池中的催化活性的银或银合金。

在电化学电解池中，氧在铂、银或还是碳上发生还原。铂既可以用在酸性环境中，也可以用在碱性环境中，而银和碳只在碱性的电解液中对腐蚀稳定。但是，在银催化剂的情况下，在碱性的介质中还出现快速失活，这解释为银的氧化表面的包围。(Texas Instruments, US 35 05 120)。已经多次研究通过合适的合金组分来避免银的腐蚀性侵蚀。这里已知的，既有与贵重材料铂、钯、金和汞 (DE 20 21 009) 的合金，还有与非贵重材料如镍 (DE 15 46 728)、铜等的合金。还已经研究，既通过提纯又通过阳极防腐蚀 (局部电池) 来实现银的稳定化。在腐蚀过程中首先形成氧化银表面。因为氧化银可相对好地溶解在碱液中，所以可以由此进行银晶体的重新配置。附图 2 和 3 中描述的是操作前和操作后银电极的 REM 照片。可以很明显地看到内部多孔结构的减少。催化活性降低。

除了稳定化以外，活性银催化剂的制备方法还必须保证银的活性表面足够大，即银的粒度尽可能小。例如由文献 (US 3 668 101) 已知，在粒径为 5 - 10 μm 的数值下实现了很高活性的银催化剂。

此外，还已知一些方法，其中尝试制备最小粒子的稳定的银合金。足够小的银粒子是在沉淀步骤中产生。除了控制 pH 值、温度和过饱和以外，起特别重要的作用的还有所谓的晶核，以制备最小的银粒子。已知有一种方法 (EP 0 115 845)，其中硝酸银与硝酸汞的混合物通过加入苛性钾溶液而沉淀到 PTFE 分散体上。由此制备了具有最小粒径的银汞齐。

为了由这些催化剂制备所谓的气体扩散电极，如其在燃料电池或在

氯碱电解中所需要的，必须将粉末加工成均匀的平面电极。这种电极必须导电并且既可以让电解液进入，又可以让气体进入。电极区域还必须可以被润湿，而其它区域必须防止润湿。这个问题的一个解决方案是用一种双孔型多孔结构。首先电解液既可以容易地侵入小孔，又可以侵入大孔。通过气体的超压或重力，电解液再次从较大的孔中除去。这种双孔型结构只有当气体空间和电解液空间之间可能存在压力差时才发挥令人满意的作用。当电解液中有一个薄膜将阳极与阴极彼此分开时，这样的压力差是否能够形成是成问题的。由此，这种电极不可以应用于在氯碱电解中或在带有碱性薄膜的燃料电池中。

因此，尝试通过材料性能形成双孔孔系。即，需要亲水性和疏水性的材料。合适的疏水性材料是一些热塑性塑料—例如聚四氟乙烯。上述催化剂和正好还有银总是亲水性的。如果将银与 PTFE 混合在一起并由此形成平面的电极，则其具有了具有亲水性能和疏水性能的不同区域。通常整合入另外的金属导体材料，以实现更好的电性能。

已知有一些由 PTFE（聚四氟乙烯）和催化剂的混合物制备所谓的气体扩散电极的方法。例如在文献（EP 0 115 845）中建议，按下面的方式捣制材料，以致于得到可以在模具中浇铸、压制和干燥的糊。这样的“糊化”电极的缺点是，材料的不均匀分布—可能容易产生小的孔洞，然后气体或电解液可能通过其而透过。为阻止这一点，将电极制备为至少 0.8 mm 厚。由此，在电极中存在有很高量的银（约 2 kg/m^2 ），以致于银的价格优势再次丧失。因为已知有商业上的含有约 $4 - 40 \text{ g/m}^2$ 铂/碳的氧电极。

已知有两种方法，其中由这些疏水性/亲水性的材料辊压制备一种薄的均匀的气体扩散电极。按此方法（EP 0 144 002，US 4 696 872），在专门的混合器中，将催化剂粒子和 PTFE 彼此混合，以致于精炼的疏水性网络体系沉淀在催化剂上。在粉末轧辊机中，将散装物料一起辊压成约 0.2 mm 厚的箔。已经证明这种方法对由 PTFE 和碳组成的混合物，或 PTFE 和 Raney（拉尼）镍组成的混合物特别有效。同样可能的是，由此将含有 80 % 铝的 Raney 银合金轧制成多孔的箔。这种研光机轧机在附

图 1 中加以描述。但是，不可能加工可延性的银。在必需的挤压力下——约 $0.01 - 0.6 \text{ t/cm}^2$ ——在这样的粉末轧辊机中，PTFE 和银被压制成致密的不透气体和电解液的箔。这种电极的电流 - 电压特性曲线见附图 5。

但是，为了可以制备银电极，首先在粉末轧辊机中加工氧化银/PTFE 混合物，然后将其电化学还原 (DE 37 10 168)。氧化银足够稳定，以抵挡辊的挤压力。此外，在氧化银转化为银的过程中体积减小，以致于在气体扩散电极中形成额外的孔。通过在还原过程中的这个参数，可以相当好地调节粒子的粒度。在此方法中的缺点是，目前为止还不知道具有催化性能的银合金如何通过电化学方法还原。由此，还不可以经过电化学还原制备长时间稳定的银电极。

本发明的目的是，提供一种用于制备气体扩散电极的方法，用其不仅可以避免现有技术中的缺点，而且在工艺产品方面出现了特别的可重复的结果。

用开头描述的类型的方法，按本发明的目的通过下面所述加以解决：

- 用润湿液体充满粉末状银催化剂的多孔体系，
 - 将这样获得的粉末与尺寸稳定的固体混合，其中该附加固体的粒度大于银催化剂的粒度，
 - 将此物料在第一个研光机步骤中成型为均匀的催化剂带，
 - 在第二个研光机步骤中将一种导电的导体材料压入催化剂带中，
- 并
- 将两种填料在电极制备后通过在 110°C 下的回火步骤而去除。

按本发明的方法的特色就在于，可延性材料的内多孔体系充满有液体。因为这种液体不能压缩并另外通过毛细力牢固地结合在多孔体系中，所以甚至在存在有最大为 600 kg/cm^2 的压力下也不会将此液体从微孔中去除。此外，另外添加一定的碳粉或挥发性的碳酸铵或碳酸氢铵可以抵挡粉末辊的机械压力。优选使用 30 质量%碳酸铵或碳酸氢铵，基于混合物料的总质量计。通过加入粒径通常为 $10 - 100 \mu\text{m}$ 的粗粒子，防止具有较大孔径的多孔体系受到压缩。通过随后的回火步骤，可以将液体和固体碳酸铵都从电极中去除。按此方式可以在气体扩散电极中得到用于气

体快速传输的大孔和在催化剂中的允许催化剂的均匀利用的小孔。

本方法优选的实施方案描述如下：首先通过沉淀工艺制备银或银合金。其中有利的是，在 PTFE 分散体上实施沉淀。最好的经验是用 15 % 聚四氟乙烯和 85 % 银的混合物来进行。通过在沉淀过程中加入甲醛，氢氧化银在碱性环境中立刻转变为银晶体。洗涤并干燥沉淀物料。随后在 200 °C 下的回火改善了银粒子之间的电接触并去除残余的液体。

向此粉末中加入约 5 质量 % - 40 质量 %，但是优选 8 质量 % 的可以浸入 PTFE 的多孔体系和银的多孔体系中的液体。由于 PTFE 的疏水性的特征，对此只考虑使用异丙醇、乙醇和甲醇。优选使用 5 质量 % 异丙醇作为润湿液体，基于混合物料的总质量计。如果该粉末用这些溶剂润湿并充满，则随后可以进行液体的交换。如果例如将浸湿在异丙醇中的粉末放入水浴中或甘油中，则液体在数小时内通过扩散而交换。按此方式使得通常排斥 PTFE 的液体到达 PTFE 的多孔体系中。这样润湿的材料只表现为表观效果，如粉末，因为液体只存在于内多孔体系中。

另一类润湿剂是所谓的表面活性剂，优选 5 质量 % Triton X 100 (辛基苯氧基聚乙氧基乙醇)，基于混合物料的总质量计。这种润湿剂既浸入催化剂的多孔体系中，又覆盖催化剂的表面，这样降低了其表面粗糙度，即降低表面摩擦。这种较低的表面粗糙度在轧制工艺中就导致可以使银催化剂避开压缩区域，即滑脱压缩区域，而未经处理的其它粉末组分，优选包括尺寸稳定的碳酸铵，和 PTFE 保留在压缩区域中，以抵挡辊压，并由此制备嵌入有银催化剂的电极结构 (附图 4)。作为这种粉末提供的是碳酸铵或活性炭，其在如 EP 0 144 002 中所述的研磨机中与银催化剂混合成均匀的物料。然后，将散装的物料在第一个研光机步骤中，借助粉末轧辊轧制成厚度为 0.2-0.5mm 的均匀催化剂带，优选约 0.2 mm 厚的箔，其中调节辊距为 350 μ m，辊每分钟送料 2 米。

在第二个研光机步骤中，在第二对辊中可以将金属支承骨架压制成为编织的网或金属板网的形式作为导电的导体材料，并由此改善机械稳定性和导电性。在此过程后，将气体扩散电极干燥。然后，电极具有 0.2 kg/m² - 1.5 kg/m² 的银沉积层。通常力求达到约 0.5 kg/m² 的重量。由此可以节

省目前为止所需的银重量的最高至 75 %。作为上述导电的导体材料优选使用丝的直径为 0.15mm 且网眼尺寸为 0.45mm 的镀有 10 μ m 厚的银沉积层的镀银的镍丝织物。尽管降低了银重量，但是用这种电极得到了如参见附图 6 的电流 - 电压特性曲线。

这种方法当然还可以与其它方法组合。例如还可以在沉淀过程中不添加对环境有害的甲醛，并为此在 GDE 制备后通过电化学途径实施还原反应。同样可以通过下面的方法制备合金：实施银和汞、钛、镍、铜、钴或铋的共沉淀。

特别对于氯碱电解而言，可以改变最终的气体扩散电极，使得可以将形成的苛性钠溶液更好的运出。对此，例如建议压入粗的导体体系。当在最终的电极上压制一个网并随后再次取下时，这种情况是有可能的。网的负向印痕形成槽，在其中电解液可以后来平行于电极表面而流动。

本发明的进一步的特征、细节和优点基于下面的附图给出。这些在下列附图中说明：

- 图 1 按本发明的装置的功能流程图，
- 图 2 使用前银电极的显微镜照片，
- 图 3 使用后银电极以相同描述方式描述，
- 图 4 在银催化剂中嵌入的 PTFE 骨架，
- 图 5 氯碱电解的电流/电压曲线图以及在
- 图 6 中 按本发明的相同的曲线。

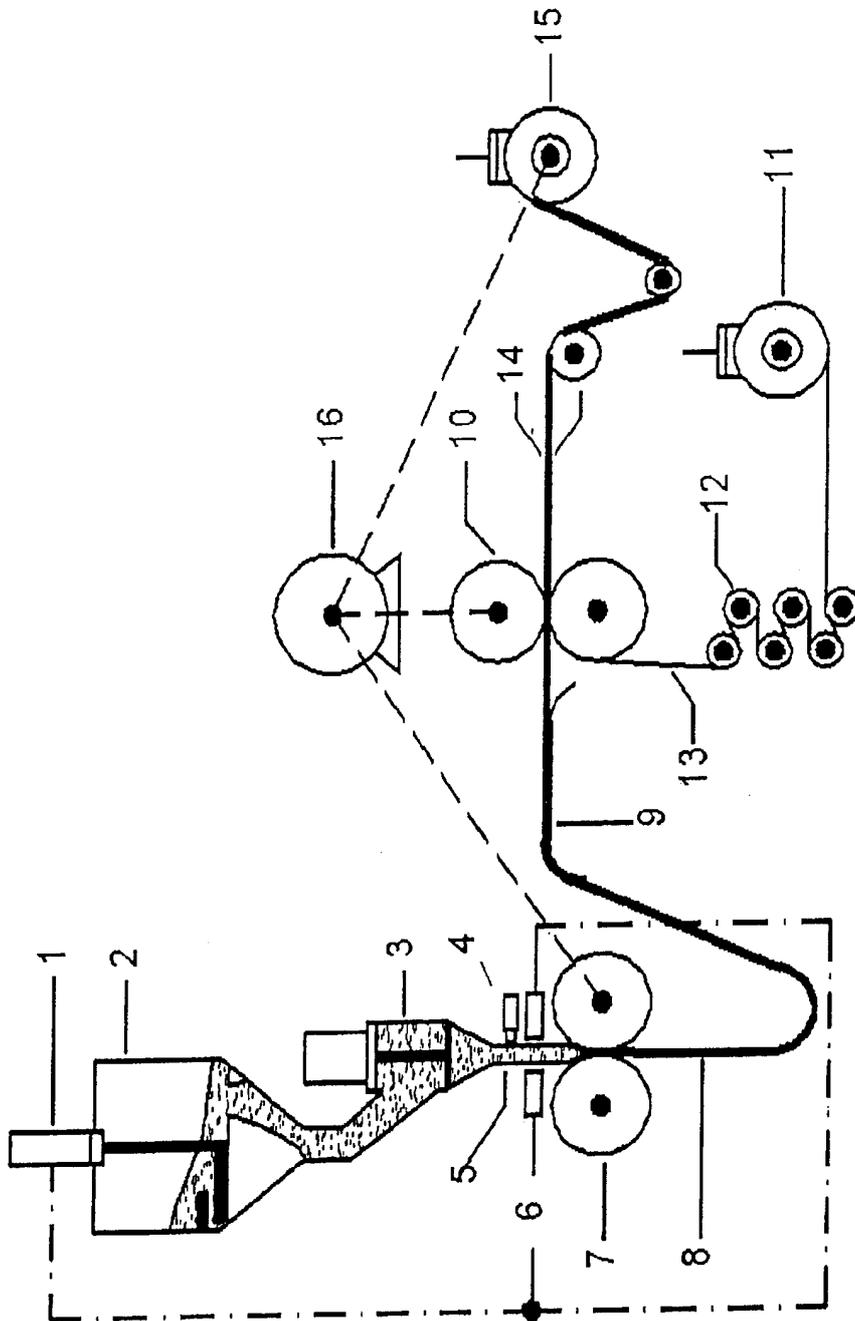
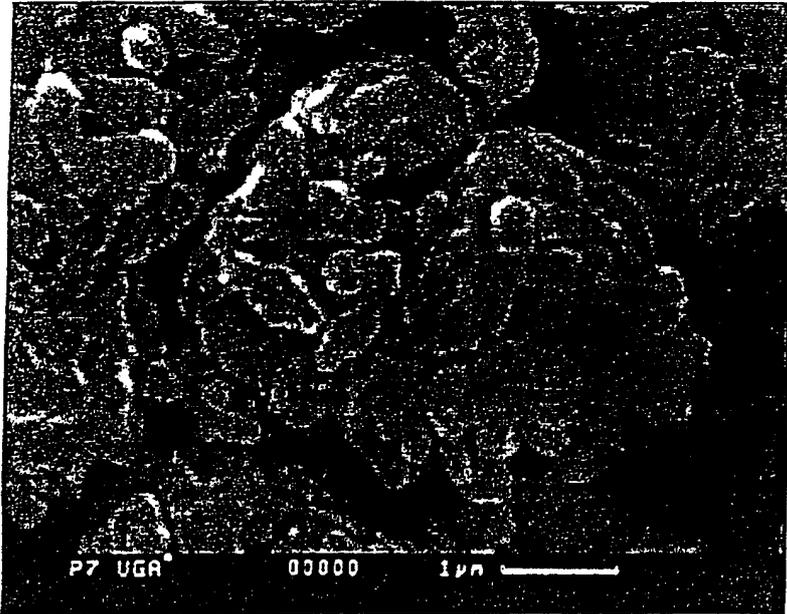


图1

- 1 旋转滑阀
- 2 容式破碎机
- 3 冲击漏斗
- 4 粉末器
- 5 振动器
- 6 光障物
- 7 轧皮机
- 8 电极
- 9 导轨
- 10 轧网机
- 11 网辊
- 12 导向辊
- 13 放电极的缠绕机
- 14 边缘刮刀
- 15 电极传动
- 16 马达



0:使用前的银电极

图2



0:使用后的银电极

图3

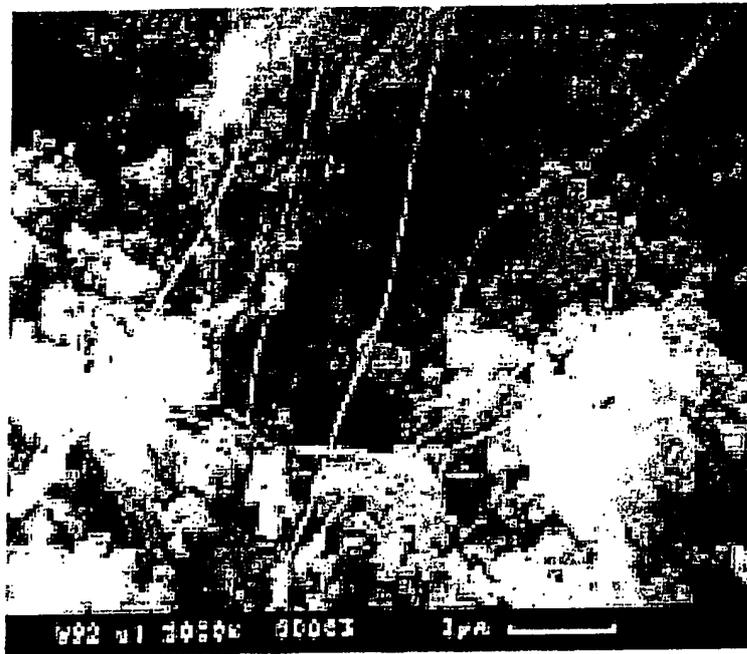


图 4

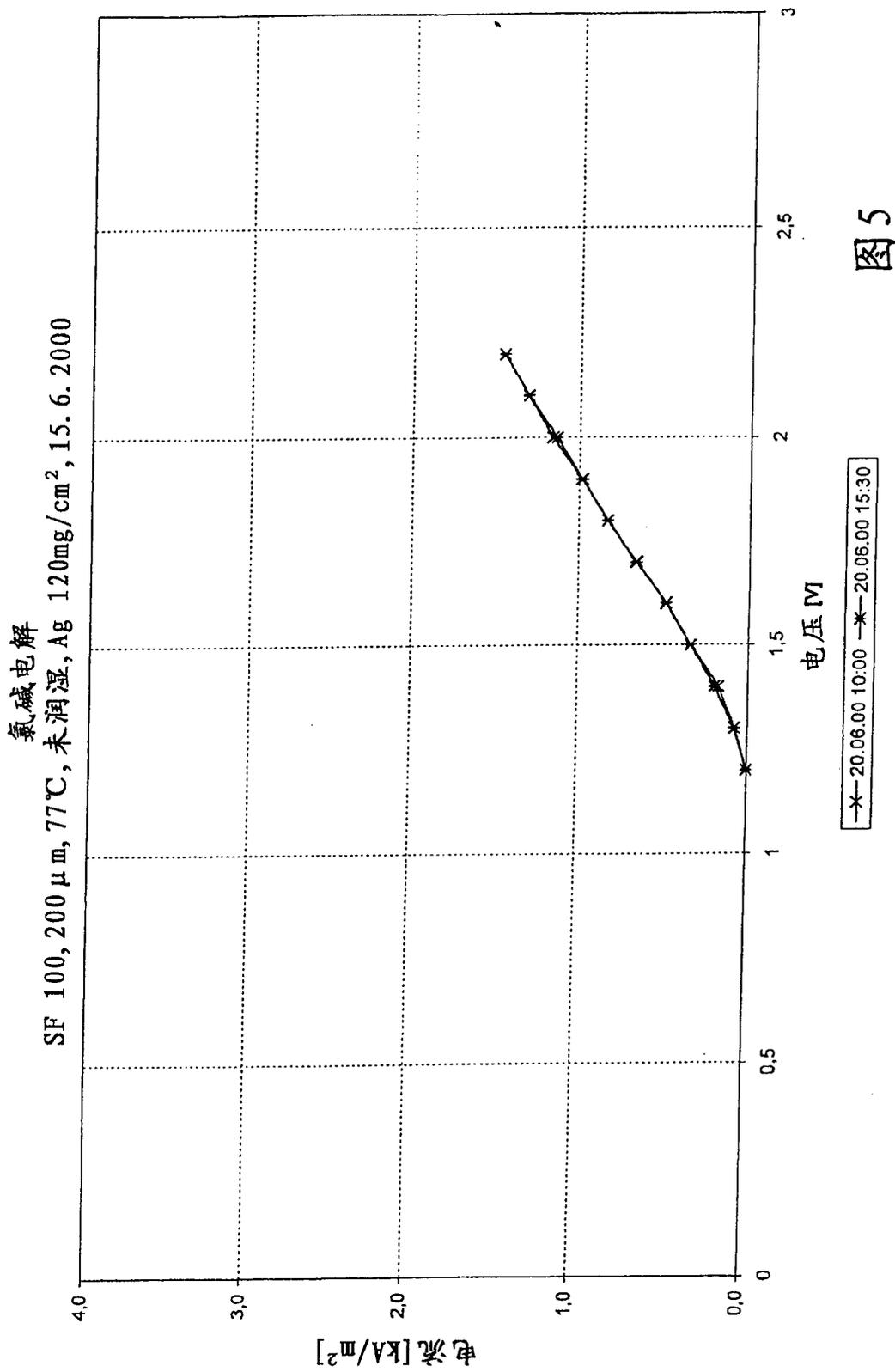


图 5

氯碱电解
SF 95/5/-/Fill 3/350 μ m, 84-87°C,未润湿, Ag 52 mg/cm², 于 14.11.2000

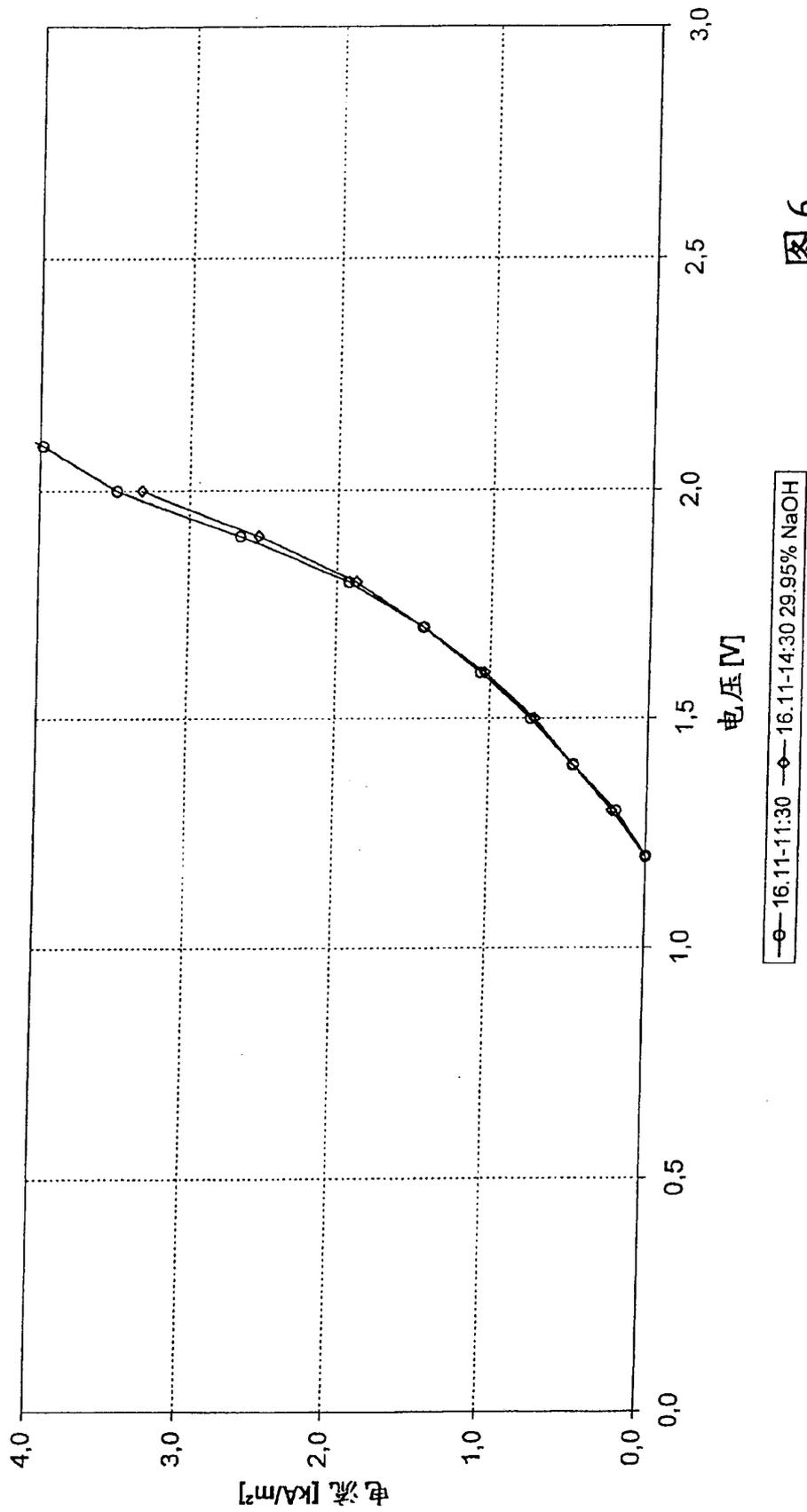


图 6