



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 263 086 A5

4(51) C 25 B 11/20

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 25 B / 297 317 1  
 (31) 806,713  
 806,715  
 806,717

(22) 09.12.86  
 (32) 09.12.85  
 09.12.85  
 09.12.85

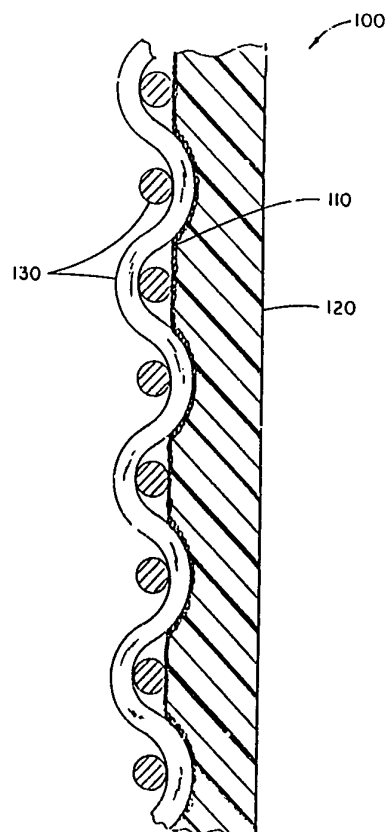
(44) US  
 (33) US

(71) siehe (73)  
 (72) McIntyre, John M.; Birdwell, Jeffrey D.; Smith, Bruce R., US  
 (73) The Dow Chemical COMP., Michigan 48640, US  
 (74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) Feste Polymerelektrolytstruktur

(55) inniger Kontakt zwischen Membranfolie, den elektrisch leitenden Teilchen und der elektrisch leitenden Matrix, dadurch minimaler Widerstand gegen Fluß der elektrischen Energie

(57) Erfindungsgemäß wird eine feste Polymerelektrolytstruktur zur Verfügung gestellt, umfassend eine Membranfolie, eine Mehrzahl von katalytisch aktiven und elektrisch leitenden Partikeln und eine elektrisch leitende, hydraulisch permeable Matrixstruktur, bei der die elektrisch leitenden Partikel und die elektrisch leitende Matrix in physikalischem und elektrischem Kontakt miteinander vorliegen und in ein Membranblatt eingelagert oder damit verbunden sind. Die Erfindung betrifft ebenfalls ein Verfahren zur Bildung einer SPE-Struktur. Figur



**Patentansprüche:**

1. Feste Polymerelektrolytstruktur, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie umfaßt:
  - a) eine Membranfolie (120),
  - b) eine Mehrzahl von katalytisch aktiven und elektrisch leitenden Partikeln (110) und
  - c) eine elektrisch leitende, hydraulisch permeable Matrixstruktur (130), wobei die Partikel und die Matrix in physikalischem und elektrischem Kontakt miteinander vorliegen und in eine Membran eingelagert oder damit verbunden sind.
2. Elektrolytstruktur nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Membranfolie (120) ausgewählt ist aus einem Kohlenwasserstoffpolymer und einem Fluorkohlenstoffpolymer.
3. Elektrolytstruktur nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Membranfolie (120) eine Dicke von 0,0025 bis 0,4 mm und ein Äquivalentgewicht von 500 bis 2000 aufweist.
4. Elektrolytstruktur nach Anspruch 1, 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mehrzahl der elektrisch leitenden Partikel (110) eine Anode bilden und ausgewählt sind aus Oxiden von Ruthenium, Iridium, Rhodium, Platin, Palladium und Oxiden eines filmbildenden Metalles.
5. Elektrolytstruktur nach Anspruch 1, 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mehrzahl der elektrisch leitenden Teilchen (110) eine Kathode bilden und ausgewählt sind aus Metallen der Platingruppe oder Metalloxiden.
6. Elektrolytstruktur nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mehrzahl der elektrisch leitenden Teilchen (110) aus Ruthenium oder Rutheniumoxid sind.
7. Elektrolytstruktur nach Anspruch 1, 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die elektrisch leitenden Partikel (110) auf der einen Seite der Membranfolie (120) eine Anode und auf der gegenüberliegenden Seite der Membran (120) eine Kathode ausbilden.
8. Elektrolytstrukturen nach Anspruch 1, 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die elektrisch leitenden Partikel (110) auf der einen Seite der Membranfolie (120) eine Elektrode bilden und auf der anderen Seite der Membranfolie (120) eine poröse Metallplatte eine Elektrode ausbildet.
9. Elektrolytstruktur nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die hydraulisch permeable Matrix (130) ausgewählt ist aus Kohlenstoffgewebe, Kohlenstoffpapier, Kohlenstoff-Filz, Metallgitter, Metallfilz und einem porösen Metallfilm, wobei die Matrix (130) eine Dicke von 0,05 bis 0,65 mm und einem spezifischen Widerstand von 600 000 bis 1 375  $\mu\text{Ohm-cm}$  hat.
10. Elektrolytstruktur nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die hydraulisch permeable Matrix (130) aus einem Kohlenstoffgewebe oder gewebten Kohlenstoff-Fasern besteht.
11. Verfahren zur Herstellung einer festen Polymerelektrolytstruktur, **dadurch gekennzeichnet**, daß es folgende Schritte umfaßt:
  - A)
    - a) Bilden einer Mischung eines Binders und einer Mehrzahl von katalytisch aktiven, elektrisch leitenden Partikeln,
    - b) Bilden eines Partikel enthaltenden Films aus der Mischung,
    - c) Inkontaktbringen des Films mit einer Fluorkohlenstoffmembran, die sich in ihrer thermoplastischen Form befindet,
    - d) Inkontaktbringen des Partikel enthaltenden Filmes mit einer elektrisch leitenden, hydraulisch permeablen Matrix, unter Ausbildung eines Laminats, das auf der Seite eine Membran, auf der anderen Seite eine Matrix und dazwischen eine Mehrzahl von katalytisch aktiven Teilchen hat und
    - e) Anwenden eines ausreichenden Druckes auf das Laminat, um zumindest einen Teil der Matrix in die Membran einzulagern, solange diese in ihrer thermoplastischen Form vorliegt, oder
  - B)
    - a) Erhitzen einer Fluorkohlenstoffmembran, die in ihrer thermoplastischen Form vorliegt auf eine Temperatur, bei der diese sich erweicht,
    - b) Inkontaktbringen einer Mehrzahl von elektrisch leitenden, katalytisch aktiven Partikeln mit zumindest einem Teil von einer Seite der Membran, während sich diese Membran in ihrem erweichten Zustand befindet, um einen Membran/Partikelverbund auszubilden,
    - c) Pressen des Membran/Partikelverbundes mit einem Druck, der ausreicht, um zumindest einen Teil der Partikel in die Membran einzulagern,

- d) Inkontaktbringen des Membran/Partikelverbundes mit einer elektrisch leitenden, hydraulisch permeablen Matrix, um einen partikulierten Membran/Matrixverbund zu bilden und
  - e) Pressen des partikulierten Membran/Matrixverbundes mit einem Druck, der ausreicht, daß zumindest ein Teil der Matrix in die partikulierte Membran eingelagert wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11 A, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Binder Polytetrafluorethylen oder ein Fluorkohlenwasserstoffionen austauschendes aktives Polymer in seiner thermoplastischen Form ist.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

#### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine feste Polymer-Elektrolyt-Struktur, die den elektrischen Widerstand zwischen einem Stromkollektor und einer eingelagerten oder verbundenen Elektrode minimiert.

#### Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Feste Polymer-Elektrolytzellen (SPE-Zellen) betreffen Zellen, in denen eine oder beide Elektroden mit einer polymeren Ionenaustauschmembran verbunden oder darin eingelagert sind. Solche Zellen sind dem Fachmann gut bekannt und detailliert in den folgenden US-PS 4.364.805 (Darlington et al, 16. Februar 1982), 4.364.815 (Darlington et al. 12. Dezember 1982) 4.272.353 (Lawrence et al, 9. Juni 1981) und 4.394.229 (Korach, 19. Juli 1983) beschrieben.

In SPE-Zellen wird ein Stromkollektor gegen die Elektrode gepreßt und hat mit dieser Kontakt und stellt somit einen Weg für den elektrischen Stromfluß von einer Energiezufuhr zur Elektrode bereit. Stromkollektoren sind elektrisch leitende, hydraulisch permeable (hydraulically permeable) Matrizen, die eine Vielzahl von Formen, Größen und Typen annehmen können, eingeschlossen metallische Fenstergitter (metallic window screen), ausgestanzte metallische Platten, Streckmetalle und dergleichen. Die US-PS 4.299.678 (Korach, 10. November 1981), 4.468.311 (de Nora et al, 28. August 1984) und 4.215.183 (MacLeod, 29. Juli 1980) beschreiben einige üblicherweise verwendete Arten von Stromkollektoren.

Bei SPE-Zellen ergeben sich häufig schwerwiegende Probleme aufgrund des hohen elektrischen Widerstandes zwischen den eingelagerten oder verbundenen Elektroden und den Stromkollektoren, die gegen die Elektrode gepreßt sind. Es wurde schon von vielen Fachleuten auf den verschiedensten Wegen versucht, dieses Problem des hohen Widerstandes zu lösen. Einige Lösungsvorschläge umfassen die Verwendung einer Faschine (mattress), wie dies in der US-PS 4.468.311 (Nora et al, 28. August 1984) beschrieben ist oder das Aufbringen des Elektrokatalysators direkt auf ein leitendes Kohlegewebe, welches als Stromkollektor wirkt, wie dies in der US-PS 4.239.396 (Allen et al, 6. Oktober 1981) beschrieben ist.

#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von neuartigen festen Polymer-Elektrolytstrukturen, welche die Nachteile der bekannten Strukturen nicht aufweisen.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, den Widerstand gegen den Fluß der elektrischen Energie in der Polymerelektrolytstruktur zwischen einem Stromabnehmer und einer Elektrode zu minimieren.

Erfindungsgemäß wird eine neuartige feste Polymer-Elektrolytstruktur, umfassend

a) eine Membranfolie

b) eine Mehrzahl von elektrisch leitenden Teilen und

c) eine elektrisch leitende, hydraulisch permeable Matrixstruktur,

zur Verfügung gestellt, wobei die elektrisch leitenden Teile und die elektrisch leitende Matrix sich in physikalischem und elektrischem Kontakt miteinander befinden und in der Membranfolie eingelagert oder damit verbunden sind.

Die einzige Figur veranschaulicht die erfindungsgemäße SPE-Struktur, umfassend eine Membranfolie 120, eine Mehrzahl von elektrisch leitenden Teilchen 110 und eine elektrisch leitende, hydraulisch permeable Matrix 130.

Der innige Kontakt zwischen der Membranfolie, den elektrisch leitenden Partikeln und der elektrisch leitenden, hydraulisch permeablen Matrix (die als ein Stromkollektor dient und die mit der Energiezufuhr verbunden ist) bewirkt, daß der Widerstand gegenüber dem Fluß des elektrischen Stromes minimiert wird und daher arbeitet die Zelle effizienter als Zellen, die die SPE-Struktur nach dem Stand der Technik verwenden.

Die erfindungsgemäße SPE-Struktur umfaßt Ausführungsformen, bei denen die elektrisch leitenden Partikel mit einer oder mit beiden Seiten der Membranfolie verbunden oder darin eingelagert sind.

Das Membranblatt trennt den Anodenraum von dem Kathodenraum und begrenzt die Art und die Menge der Flüssigkeiten und/oder Ionen, die vom Kathodenraum in den Anodenraum hinübergehen und umgekehrt. Die Membran kann eine einschichtige Membran oder eine mehrschichtige, zusammengesetzte Membran sein.

Die Membran kann aus fluorkohlenstoffartigem Material oder einem kohlenwasserstoffartigen Material gebildet sein. Solche Membranmaterialien sind dem Fachmann bestens bekannt. Vorzugsweise sind im allgemeinen aufgrund ihrer chemischen Stabilität Fluorkohlenstoffmaterialien bevorzugt.

Nichtionische (thermoplastische) Formen von perfluorierten Polymeren, wie sie in den US-PS 3.282.875; 3.909.378;

4.025.405; 4.065.366; 4.116.888;  
 4.123.336; 4.126.588; 4.151.052;  
 4.176.215; 4.178.218; 4.192.725;  
 4.209.635; 4.212.713; 4.251.333;  
 4.270.996; 4.329.435; 4.330.654;  
 4.337.137; 4.337.211; 4.340.680;  
 4.357.218; 4.358.412;

4.358.545; 4.417.969; 4.462.877; 4.470.889 und 4.478.695 und der europäischen Patentanmeldung 0.027.009 beschrieben sind, eignen sich für die Verwendung in der vorliegenden Erfindung. Solche Polymere weisen im allgemeinen ein Äquivalentgewicht im Bereich von 500 bis 2000 auf.

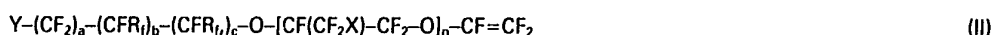
Um es dem Gewebe und den elektrisch leitenden Partikeln zu ermöglichen, in die Fluorkohlenstoffmembran eingelagert zu werden, ist es bevorzugt, daß die Fluorkohlenstoffmembran in thermoplastischer Form vorliegt. Sie liegt in einer thermoplastischen Form vor, wenn sie hergestellt wird und bevor sie in eine Ionenaustauscherform übergeführt wird. Thermoplastische Form bedeutet z. B., daß die Membran  $\text{SO}_2\text{X}$ -Seitengruppen enthält im Gegensatz zu verknüpften Gruppen, die ionisch gebundene  $\text{SO}_3\text{Na}$  oder  $\text{SO}_3\text{H}$  enthalten, wobei X gleich  $-\text{F}$ ,  $-\text{CO}_2$ ,  $-\text{CH}_3$  oder ein quaternäres Amin ist. Besonders bevorzugte Fluorkohlenstoffmaterialien zur Verwendung bei der Bildung von Membranen sind Copolymere von Monomer I mit Monomer II (wie im folgenden definiert). Gegebenenfalls kann eine dritte Art von Monomer mit I und II copolymerisiert werden.

Der erste Monomerentyp hat die allgemeine Formel I



wobei Z und Z' unabhängig voneinander  $-\text{H}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{F}$  und  $-\text{CF}_3$  bedeuten.

Das zweite Monomer besteht aus einem oder mehreren Monomeren von Verbindungen der allgemeinen Formel II

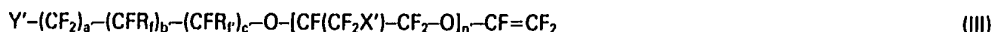


wobei

Y  $-\text{SO}_2\text{Z}$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{COZ}$  oder  $-\text{C}(\text{R}_3\text{f})(\text{R}_4\text{f})\text{OH}$  bedeutet,  
 Z  $-\text{I}$ ,  $-\text{Br}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{F}$ ,  $-\text{OR}$  oder  $-\text{NR}_1\text{R}_2$  ist,  
 R ein verzweigtes oder lineares Alkylradikal mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder ein Arylradikal bedeutet,  
 $\text{R}_3\text{f}$  und  $\text{R}_4\text{f}$  unabhängig voneinander Perfluoralkylradikale mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen sind,  
 $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  unabhängig voneinander H, ein verzweigtes oder lineares Alkylradikal mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder ein Arylradikal ist,  
 a 0 bis 6,  
 b 0 bis 6,  
 c 0 bis 1 ist mit der Maßgabe, daß  $a + b + c$  nicht gleich 0 ist.  
 X Cl, Br, F und Mischungen davon ist, wenn  $n > 1$  ist,  
 n 0 bis 6 ist und  
 $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  unabhängig voneinander F, Cl, Br, Perfluoralkylradikale mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und Fluorchloralkylradikale mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen sind.

Besonders bevorzugt ist ein Monomer, bei dem Y  $-\text{SO}_2\text{F}$  oder  $-\text{COOCH}_3$ , n gleich 0 oder 1 ist,  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  gleich F ist und X gleich  $-\text{Cl}$  oder  $-\text{F}$  und  $a + b + c$  gleich 2 oder 3 ist.

Das dritte und gegebenenfalls geeignete Monomer ist ein oder mehrere Monomere der Verbindungen der allgemeinen Formel III:



wobei

$\text{Y}' = \text{F}$ , Cl und Br,  
 $a'$  und  $b'$  unabhängig voneinander 0 bis 3 ist,  
 $c' = 1$  oder 0 ist mit der Maßgabe, daß  $a' + b' + c'$  nicht gleich 0 ist,  
 $n' = 0$  bis 6 ist,  
 $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  unabhängig voneinander Br, Cl, F, Perfluoralkylradikale mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und Chlorperfluoralkylradikale mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen sind und  
 $\text{X}' = \text{F}$ , Cl, Br und Mischungen davon sind, wenn  $n' > 1$  ist.

Die Umwandlung von Y in eine Ionenaustauschergruppe ist dem Fachmann bestens bekannt und beruht auf einer Reaktion von Y mit einer alkalischen Lösung.

Solange die Fluorkohlenstoffmembran in ihrer thermoplastischen Form vorliegt, ist sie beim Erwärmen erweichbar und erhärtet wieder beim Abkühlen. Auf diese Weise kann das Gewebe leicht in die Membran gepreßt werden, wenn die Membran erwärmt wird. Die Temperatur, auf die die Membran vorzugsweise erwärmt wird um sie ausreichend zu erweichen, damit das Gewebe darin eingelagert werden kann, hängt zu einem großen Teil von der chemischen Formulierung der Membran ab. Im allgemeinen liegt die Temperatur bei Membranen, bei denen  $\text{Y} = \text{SO}_2\text{F}$  (wie in II oben definiert) ist, bei  $150^\circ\text{C}$  bis  $350^\circ\text{C}$  oder für Membranen, bei denen  $\text{Y} = -\text{CO}_2\text{CH}_3$  (wie oben in II definiert) ist, bei  $150^\circ\text{C}$  bis  $300^\circ\text{C}$ . Membranen auf Kohlenwasserstoffbasis können (je nach der exakten Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffmaterials) auf eine Temperatur von 100 bis  $190^\circ\text{C}$  erwärmt werden.

Zum Beispiel kann eine Membranfolie dadurch hergestellt werden, daß ein Sulfonylfluoridpulver mit einem Äquivalentgewicht von etwa 1000 (wie in US-PS 4.330.654 beschrieben) zwischen zwei Blättern aus mit Polytetrafluorethylen verstärkter Glasfaser

bei einer Temperatur von etwa 310°C unter einem Druck von etwa 0,75 t pro inch<sup>2</sup> (10,353 kPa) für etwa 1,25 Minuten heiß gepreßt wird. Die daraus resultierende Folie hat einen Durchmesser von 15 bis 18 cm und eine Dicke von 0,0025 bis 0,4 mm, vorzugsweise von 0,1 bis 0,25 mm und am meisten bevorzugt von 0,05 bis 0,15 mm.

In der vorliegenden Erfindung ist es wichtig, ein wirksames Verbinden zwischen der elektrisch leitenden hydraulisch permeablen Matrix und der Membran zu bewirken. Solch ein Verbinden kann mit oder ohne der Verwendung von äußerlich angewendetem Druck während des Verbindens durchgeführt werden. Es wurde festgestellt, daß im allgemeinen ein besserer Verbund erreicht wird, wenn die Membran und die elektrisch leitende, hydraulisch permeable Matrix zuerst zusammengebracht und für etwa eine Minute ohne Druck erwärmt werden, wonach ein Druck von 1 bis 8 t/inch<sup>2</sup> (13,780 bis 110,240 kPa) für 0,2 bis 2 Minuten angewendet wird.

Erfindungsgemäß ist es notwendig, daß zumindest eine der Elektroden in Form einer Mehrzahl von elektrisch leitenden Partikeln, die in die Membranfolie eingelagert sind, vorliegt. Dies bildet die SPE-Elektrode aus. Die Elektrode, die aus einer Mehrzahl von elektrisch leitenden Partikeln zusammengesetzt ist, kann entweder eine Kathode oder Anode sein. Gegebenenfalls können beide Elektroden aus elektrisch leitenden Partikeln bestehen, die in die gegenüberliegenden Seiten des Membranblattes eingebettet sind. Zum Zwecke der Erläuterung werden beide Formen der Elektroden beschrieben, als ob sie elektrisch leitende Partikel sind und werden ebenso beschrieben, als ob sie getrennte konventionelle Elektroden sind.

Konventionelle Anoden sind üblicherweise hydraulisch permeable, elektrisch leitende Strukturen, die in einer Vielzahl von Formen und Arten hergestellt werden, eingeschlossen z. B. eine Folie aus einem Streckmetall, eine perforierte Platte, eine ausgestanzte Platte, ein nicht abgeflachtes, rautenförmiges (diamond shaped) Streckmetall oder ein gewebter metallischer Draht. Metalle, die zur Verwendung als Anoden geeignet sind, umfassen Tantal, Wolfram, Columbium, Zirkonium, Molybdän und vorzugsweise Titan und Legierungen, die als Hauptbestandteile diese Metalle enthalten.

Gegebenenfalls kann die Anode eine SPE-Elektrode sein, bestehend aus einer Mehrzahl von elektrisch leitenden Partikeln, die in die Membranfolie eingelagert sind. Materialien, die für die Verwendung als elektrokatalytisch aktive Anodenmaterialien geeignet sind, umfassen z. B. aktivierende Substanzen wie Oxide der Platinmetalle wie Ruthenium, Iridium, Rhodium, Platin, Palladium entweder allein oder zusammen mit einem Oxid eines filmbildenden Metalls. Andere geeignete aktivierende Oxide umfassen Kobaltoxid entweder allein oder zusammen mit anderen Metalloxiden. Beispiele für solche aktivierenden Oxide können den US-PS'en 3.632.498; 4.142.005; 4.061.549 und 4.214.971 entnommen werden.

Konventionelle Kathoden sind üblicherweise hydraulisch permeable, elektrisch leitende Strukturen, die in einer Vielzahl von Formen und Arten hergestellt werden, umfassend z. B. eine Folie eines Streckmetalls, einer perforierten Platte, einer ausgestanzten Platte, eines nicht abgeflachten, rautenförmigen Streckmetalles oder einem gewebten metallischen Draht. Metalle, die sich zur Verwendung als Kathode eignen, umfassen z. B. Kupfer, Eisen, Nickel, Blei, Molybdän, Kobalt sowie Legierungen, die als Hauptbestandteile diese Metalle enthalten wie rostfreier Stahl mit einem geringen Kohlenstoffgehalt und Metalle oder Legierungen, die mit Substanzen wie Silber, Gold, Platin, Ruthenium, Palladium und Rhodium überzogen sind. Gegebenenfalls kann die Kathode eine SPE-Elektrode sein, bestehend aus einer Mehrzahl von elektrisch leitenden Partikeln, die in die Membranfolie eingelagert sind. Materialien, die zur Verwendung als elektrokatalytisch aktive Kathodenmaterialien geeignet sind, umfassend z. B. ein Metall oder Metalloxide der Platingruppe wie z. B. Ruthenium oder Rutheniumoxid. Solche Kathoden sind in der US-PS 4.465.580 beschrieben.

Die elektrisch leitenden Partikel sind, ob sie als Anode oder Kathode verwendet werden, vorzugsweise feinverteilt und haben eine hohe Oberfläche. Zum Beispiel hat im Falle einer Sauerstoff- oder Wasserstoff-Elektroden-Brennstoffzelle das Platiniumschwarz einer Oberflächeneigenschaft von größer als 25 m<sup>2</sup>/g oder einen Hochoberflächenbereich (800 bis 1800 m<sup>2</sup>/g) Platinium auf aktiviertem Kohlenstoffpulver (durchschnittliche Partikelgröße 10 bis 30 µm) sind für die Verwendung als Anode und Kathode sehr geeignet. Im Falle einer Chlorzelle kann eine Elektrode hergestellt werden, in der Rutheniumdioxidpartikel durch thermische Zersetzung von Rutheniumnitrat über zwei Stunden bei einer Temperatur von 450°C hergestellt werden. Das resultierende Oxid kann dann mittels eines Mörsers und Pistils vermahlen werden und der Anteil, der ein 325-mesh-Sieb (weniger als 44 µm) passiert, wird für die Herstellung einer Elektrode verwendet.

Die elektrisch leitende, hydraulisch permeable Matrix, die als ein Stromkollektor dient, um elektrische Energie zur SPE-Elektrode oder von ihr weg zu leiten, kann aus einer Vielzahl von Substanzen zusammengesetzt sein, umfassend Kohlenstoffgewebe, Kohlenstoffpapier, Kohlenstoff-Filz, Metallgitter, Metallfilz und poröse Metallfolien. Vorzugsweise ist die elektrisch leitende, hydraulisch permeable Matrix ein Kohlenstoffgewebe, da Kohlenstoff leicht verfügbar ist und sich ausgezeichnet verhält, leicht handhabbar ist und relativ billig ist.

Das Gewebe, das erfindungsgemäß am meisten bevorzugt verwendet wird ist ein solches, welches einen geringen elektrischen Widerstand hat, relativ billig ist, eine ausreichende Festigkeit für die Herstellung aufweist und adäquate Oberflächeneigenschaften hat wie Rauheit, um ein gutes Verbinden zwischen ihr und der Ionenaustauschmembran zu ermöglichen. Es ist also bevorzugt, einen guten elektrischen Kontakt zwischen dem Kohlenstoffgewebe und dem elektrokatalytisch aktiven Partikel der Elektrode herzustellen.

Die Art des Kohlenstoffgewebes, das in der Erfindung verwendet wird, ist aus einer Vielzahl von Quellen kommerziell erhältlich, umfassend: Die Stackpole Fibers Company, von der es unter dem Namen „Panex PWB-3, PWB-6, KFB und SWB-8“ verkauft wird, die Union Carbide Corp., von der es unter den Namen „WCA Graphite Cloth“ und „VCK“ und „VCA Carbon Cloth“ verkauft wird. Kohlenstoffgewebe kann ebenfalls aus Kohlenstoffasern gewebt werden, die von der Fiberite Corp. erhältlich sind und unter den Namen „Celion 1000, Celion 3000, Celion 6000, Celion 12000“ verkauft werden oder die von der Celanese Corporation als „C-6“ oder „G-50“ verkauft werden.

Diese Materialien können in ihren physikalischen Eigenschaften variieren, sie sind jedoch für die erfindungsgemäße Verwendung brauchbar, solange sie ausreichend stabil sind, um ihre physikalische Unversehrtheit während der Fabrikation aufrechtzuerhalten. Die Fasergröße und Gewebemuster können ebenfalls variieren und sind bezüglich der erfolgreichen Durchführung der vorliegenden Erfindung nicht wesentlich. Gewebe, das für die vorliegende Erfindung verwendbar ist, hat vorzugsweise eine Dicke von 0,05 bis 0,65 mm und einen elektrischen Widerstand von 6000 Ω bis 1375 µOhm-cm. Noch stärker bevorzugt wird für die vorliegende Erfindung ein Gewebe verwendet, das einen spezifischen Widerstand von ungefähr 1500 µOhm-cm aufweist.

Die SPE-Struktur kann dann hergestellt werden durch das Herstellen der Membran in der thermoplastischen Form, das Einlagern

der elektrokatalytisch aktiven Partikel in die Membran, das Verbinden des Stromkollektors über die Partikel und dem Überführen der Membran in seine ionische Form durch Umsetzung mit NaOH im Falle von  $-\text{SO}_2\text{F}$ -Seitengruppen unter den folgenden Bedingungen:

- (1) Eintauchen des Filmes in etwa 25 Gew.-%iges Natriumhydroxid für etwa 16 Stunden bei einer Temperatur von etwa  $90^\circ\text{C}$ ,
- (2) Zweifachem Spülen des Filmes mit entionisiertem, auf eine Temperatur von etwa  $90^\circ\text{C}$  erwärmten Wasser, wobei ein Spülgang 30 bis 60 Minuten dauert. Die Seitengruppe wird dann in ihre  $-\text{SO}_3-\text{Na}^+$ -Form überführt. Andere Kationen als  $\text{Na}^+$  können hergestellt werden, falls dies praktisch ist, das  $\text{Na}^+$  zu ersetzen (wie z. B.  $\text{H}^+$ ).

Die elektrokatalytisch aktiven Partikel können unter Verwendung einer Vielzahl von Techniken in die Oberfläche der Membran inkorporiert werden umfassend z. B. Pressen, Aufschlännen mit einem Lösungsmittel und Vermischen mit den Membran- oder anderen Polymerpulvern. Solche Techniken sind dem Fachmann bestens bekannt. Eine Technik umfaßt die Verwendung von Platinpartikeln, die dadurch auf ein Kohlenstoffpulver appliziert werden, daß es über einen Fluorkohlenstoffmembranfilm in seiner thermoplastischen Form eben gebürstet wird. Der so beschichtete Film wird dann zwischen zwei Blättern von Glasfasern gelegt, die mit Polytetrafluorethylen verstärkt sind und bei einer Temperatur von  $240^\circ\text{C}$  bis  $310^\circ\text{C}$  bei einem Druck von 0,5 bis  $1\text{ t/inch}^2$  ( $6894$  bis  $13,788\text{ kPa}$ ) für 1 bis 10 Minuten heißgepreßt werden. Der Stromkollektor kann dann dadurch mit der so beschichteten Membran verbunden werden, daß er auf die Membran gelegt wird, so daß er in Kontakt mit den Partikeln kommt und die Kombination bei einer Temperatur von  $240^\circ\text{C}$  bis  $310^\circ\text{C}$  und bei einem Druck von 0,5 bis  $1\text{ t/inch}^2$  über einen Zeitraum von 1 bis 10 Minuten heißgepreßt wird.

Die Menge an Partikeln, die auf dem Membranfilm zur Ausbildung der SPE-Elektrode verwendet werden, kann je nach Aktivität des Elektrokatalysators, seiner Kosten usw. variieren. Für Chloralkali-SPE-Membranen beträgt die Menge von verwendetem Katalysator im allgemeinen 0,4 bis 1,0 mg Katalysator pro  $\text{cm}^2$  Membranfläche. Es gibt eine obere Grenze für die Menge an Partikeln, die auf die Membran gebracht werden, damit das Eindringen der Partikel in die Membran verhindert wird. Die obere Grenze wurde mit etwa 25 mg Katalysator pro  $\text{cm}^2$  Membranfläche bestimmt.

Eine Möglichkeit, die elektrisch leitenden Partikel gegebenenfalls zu applizieren besteht darin, eine Suspension der Partikel in einer Flüssigkeit herzustellen und diese Suspension über die Membran zu gießen oder zu sprühen, die Flüssigkeit verdampfen zu lassen und dann die Partikel heiß, mit oder ohne Kohlenstoffgewebe, in die Membran zu pressen. Zum Beispiel können Platin und Kohlenstoffpartikel in Dibromtetrafluorethan aufgeschlämmt werden und auf die Membran gegossen oder gesprüht werden. Man läßt dann das Dibromtetrafluorethan verdampfen. Stromkollektoren aus Kohlenstoffgewebe können dann auf die so gebildeten Elektroden heißgepreßt werden.

Eine zweite Alternative für die Herstellung der erfindungsgemäßen SPE-Elektrode ist es, zuerst einen dünnen Film herzustellen, der aus elektrokatalytisch aktiven Partikeln besteht, die unter Verwendung eines Binders wie Polytetrafluorethylen oder einer Membran in ihrer thermoplastischen Form miteinander verbunden sind. Vorzugsweise liegt die Kombination aus Bindermaterial und Katalysator in Form eines porösen Filmes vor. Dieser Film kann zwischen dem Stromkollektor und der Membran laminiert werden. Zum Beispiel kann ein Film durch ein Gemisch aus der thermoplastischen Form einer Ionenaustauschmembran hergestellt werden, die etwa 10 Gew.-% 5%iges Platin auf  $30\mu\text{m}$  Kohlenstoffpartikeln enthält. Dies kann bei einer Temperatur von  $310^\circ\text{C}$  und einem Druck von  $1\text{ t/inch}^2$  ( $13,788\text{ kPa}$ ) für 1,25 Minuten heißgepreßt werden, um einen Film mit einer Dicke von weniger als  $0,025\text{ mm}$  herzustellen. Dieser Film kann zwischen den Stromverteiler aus Kohlenstoffgewebe und der Membran mittels konventioneller Heißpreßtechniken laminiert werden. Danach kann das Kohlenstoffgewebe in der Membranfolie dadurch eingelagert werden, daß das Membran/Kohlenstoffgewebepaar bei einer Temperatur von  $120^\circ\text{C}$  bei atmosphärischem Druck für etwa 30 Sekunden erwärmt wird, gefolgt von einem Erwärmen bei derselben Temperatur unter einem Druck von 1 bis  $2\text{ t/inch}^2$  für 225 Sekunden. Dann wird für etwa 60 Sekunden unter einem Druck von 2 bis  $3\text{ t/inch}^2$  erwärmt (für eine Membran auf Kohlenwasserstoffbasis, die einen Schmelzpunkt von  $125$  bis  $140^\circ\text{C}$  hat). Zeitintervall, Temperatur und Druck können je nach Auswahl der Art und Dicke der Membran variieren.

Gegebenenfalls können die elektrisch leitenden Partikel auf das Kohlenstoffgewebe appliziert werden, ehe das Kohlenstoffgewebe in die Membranfolie eingelagert wird. Ein solches Verfahren umfaßt die Herstellung eines Tuches, wie es in der US-PS 4.293.396 beschrieben ist (6. Oktober 1981). Das so hergestellte Tuch kann dann dadurch mit der Membran verbunden werden, daß das Membran/Tuchpaar in Kontakt gebracht wird und für 60 Sekunden bei atmosphärischem Druck auf eine Temperatur von etwa  $240^\circ\text{C}$  vorgewärmt wird und dann ein Druck von 4 bis  $6\text{ t/in}^2$  bei einer Temperatur von  $240^\circ\text{C}$  über einen Zeitraum von 40 bis 120 Sekunden angewendet wird, worauf ein Abkühlen auf eine Temperatur von  $20$  bis  $25^\circ\text{C}$  an Luft erfolgt. Die erfindungsgemäße feste Polymerelektrolytstruktur ist für eine große Vielzahl von elektrochemischen Zellen verwendbar, umfassend z. B. Energiezellen für die kontinuierliche Herstellung von elektrischer Energie, Elektrolysezellen für die Herstellung von chemischen Produkten und Batterien für die zeitweilige Herstellung von elektrischer Energie.

#### Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einem Beispiel näher erläutert.

Die beiliegende Zeichnung zeigt eine erfindungsgemäß ausgebildete Polymerelektrolytstruktur.

Die SPE-Struktur 100 setzt sich zusammen aus einer Membranfolie 120, die eine Mehrzahl von elektrisch leitenden Partikeln 110 eingelagert enthält. Die Partikel 110 befinden sich in physikalischem und elektrischem Kontakt mit einer elektrisch leitenden, hydraulisch permeablen Matrix 130, die ebenfalls in der Membranfolie 120 eingelagert ist.

