

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 155575 B



(21) Patentansøgning nr.: 5214/78

(51) Int.Cl.⁴

B 01 J 23/42

(22) Indleveringsdag: 22 nov 1978

H 01 M 4/90

(41) Alm. tilgængelig: 24 maj 1979

(44) Fremlagt: 24 apr 1989

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 23 nov 1977 US 854283 23 nov 1977 US 854284 23 nov 1977 US 854285

23 nov 1977 US 854286

(71) Ansøger: *UNITED TECHNOLOGIES CORPORATION; 1 Financial Plaza; Hartford; CT 06101, US

(72) Opfinder: Vinod Motilal *Jalan; US, Calvin Lawrence *Bushnell; US

(74) Fuldmægtig: Plougmann & Vingtoft Patentbureau

(54) **Platinkatalysator med porøst kulstof afsat på og omkring platinkrystalliterne samt fremgangsmåde til fremstilling af denne**

(56) Fremdragne publikationer

GB pat. nr. 1018373

US pat. nr. 2358359

AU pat. nr. 259488

Andre publikationer. Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 2, s. 889 (Interscience Publishers Inc., New York, 1948)

Den foreliggende opfindelse angår en platinkatalysator anbragt på kulpartikler.

5 Platin er en velkendt katalysator, der anvendes i elektrokemiske celler. Elektrodeydelsen i en celle står i direkte relation til det platinoverfladeareal, som kan nås af de forskellige reagerende forbindelser i cellen. Dette har sammen med den høje pris for platin resulteret i et stort arbejde med at bringe platinet i en anvendelige form, som har
10 maksimalt overfladeareal pr. enhedsmængde platin. Den grundlæggende fremgangsmåde har været og er stadig at anbringe platinet på overfladen af egnede partikler, som kaldes bærere. Kulpartikler og grafitpartikler er almindelige platinbærere i brændselsceller. Der findes adskillige
15 kendte teknikker til at anbringe små platinpartikler på sådanne bærere. Bæreren kan f.eks. dispergeres i en vandig opløsning af chlorplatintsyre, tørres og eksponeres for hydrogen. Nogle andre teknikker beskrives i USA-patentskrifterne nr. 3.857.737, 3.440.107, 3.470.019 og 3.532.556.

20 Ved disse teknikker kan platinkrystaller dispergeres på bæreparklernes overflade til opnåelse af et stort platinoverfladeareal.

25 Når kulbåret platin anvendes ved temperaturer større end 100°C i nærværelse af en væske (eller ved højere temperaturer i nærværelse af en gas), har det vist sig, at det taber overfladeareal. Dette overfladearealtab er særlig udtalt i sure brændselscelleomgivelser, f.eks. i brændsels-
30 celler, som anvender phosphorsyre som elektrolyt, og som arbejder ved temperaturer på fra 120°C og derover. Tabet i overfladeareal er særdeles kraftigt i de første få timer af cellens brug, men det fortsætter med en langsom, men støt, hastighed i en betragtelig periode derefter. Et tab
35 i celleydelsen kan direkte tilskrives dette tab af platinoverfladeareal.

- En fremgangsmåde til at reducere dette overfladearealtab er beskrevet i USA-patentskrift nr. 4.028.274. Ifølge den opfindelse oxideres de grafiterede kulpartiklers overflade i nærværelse af en metaloxidationskatalysator til dannelsen af gruber i partiklernes overflade. Metaloxida-
- 5 tionskatalysatoren fjernes derpå, og platinet afsættes på de oxiderede partikler. På basis af den teori, at platinkrystallitterne under anvendelsen af katalysatoren migrerer hen over kullets overflade og forenes med andre platin-
- 10 krystallitter (dvs. rekrySTALLISATION), hvorved der tabes overfladeareal, blev det formodet, at gruberne i bærematerialets overflade kunne holde platinkrystallitterne bedre fast på plads og derved reducere migrationen og tabet af overfladeareal. Selv om denne fremgangsmåde var en
- 15 forbedring i forhold til den kendte teknik, er den ikke helt tilfredsstillende, og videre arbejde har resulteret i den forbedrede fremgangsmåde ifølge den foreliggende opfindelse.
- 20 Den foreliggende opfindelses mål er derfor at fremstille en forbedret platinkatalysator på kulbærer til anvendelse i brændselsceller.
- Opfindelsen omfatter endvidere en fremgangsmåde til forbed-
- 25 ring af en katalysator af platinkrystallitter anbragt på kul afsætning af kul på og omkring platinkrystallitterne.
- Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af en platinkatalysator omfattende platinkrystallitter anbragt
- 30 på kulstofpartikler, hvorhos platinkrystallitternes omkrystallisationshastighed er reduceret, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at porøst kulstof afsættes på og omkring platinkrystallitterne ved, at katalysatoren i nærværelse af en carbonholdig forbindelse opvarmes til en
- 35 temperatur på 260 - 649°C i fra 1 minut til 6 timer til sønderdeling af den carbonholdige forbindelse og afsæt-

ning af porøst kulstof på og omkring platinkrystalliterne. Endvidere angår opfindelsen den ved fremgangsmåden fremstillede platinkatalysator.

5 Det har vist sig, at en katalysator fremstillet ved den her omhandlede fremgangsmåde ved anvendelse som elektrodekatalysator i en phosphorsyrebrændselscelle har forbedrede rekry-

10 stallisationsegenskaber, idet hastigheden for tabet af specifikt overfladeareal hos katalysatoren under brændselscel- lens anvendelse reduceres signifikant.

Det formodes, at det porøse kulstof, der afsættes på og omkring platinkrystalliterne, bidrager til mere sikkert at "fastholde" platinkrystalliterne på kulbærepartiklen,

15 hvorved det signifikant reducerer krystalliternes evne til at migrere hen over kulbærepartiklens overflade under anvendelsen i en brændselscelle. Ved reduktion af migrationshastigheden reduceres den hastighed og grad, i hvilken der sker rekrySTALLISATION, signifikant.

20 Den fremgangsmåde, med hvilken porøst kulstof afsættes på og omkring platinkrystalliterne før højtemperaturvarmebehandlingen, synes ikke at være kritisk for den foreliggende opfindelse, men en foretrukken fremgangsmåde er imidlertid

25 at opvarme en bæreråren platinkatalysator i nærværelse af carbonmonoxidgas, så at carbonmonoxid sønderdeles i nærheden af platinkrystalliterne (som virker som sønderdelingskatalysator) til afsættelse af carbon derpå og deromkring. Der beskrives i det nedenstående andre frem-

30 gangsmåder til at afsætte porøst kulstof, men carbonmonoxidmetoden foretrækkes på grund af sin enkelhed og de lave omkostninger. I grunden indebærer alle de fremgangsmåder, der beskrives her til afsætning af porøst carbon, opvarm-

35 ning af katalysatoren i nærværelse af en carbonholdig forbindelse til sønderdeling af forbindelsen, hvorved der dannes porøse kulstofafsætninger på og omkring platinkrystalliterne. Dette betyder imidlertid ikke, at andre teknikker til afsætning af kulstof ikke kan anvendes.

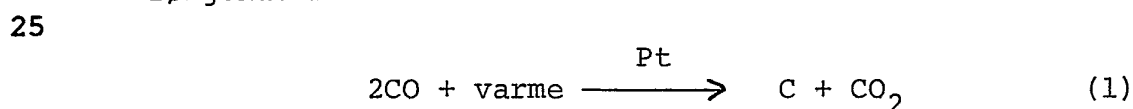
Opfindelsen vil i det følgende blive nærmere beskrevet under henvisning til tegningen, på hvilken

5 fig. 1 er en grafisk fremstilling, der viser den forbedrede brændselscelleydelse, der opnås ved at underkaste en på kul anbragt platinkatalysator en carbonmonoxidvarmebehandling, men ikke højtemperaturvarmebehandlingstrinet ifølge den foreliggende opfindelse;

10 fig. 2 en grafisk fremstilling, der illustrerer, at en katalysator fremstillet ifølge den foreliggende opfindelses udførelsesformer mister overfladeareal med en reduceret hastighed, når den underkastes brændselscellebetingelser; og

15 fig. 3 en grafisk fremstilling af den forbedrede katalytiske aktivitet af en katalysator fremstillet ifølge en af den foreliggende opfindelses udførelsesformer.

20 En foretrukken fremgangsmåde til at afsætte porøst kulstof på og omkring platinkrystalliterne på en kulbåren platinkatalysator er at opvarme katalysatoren i en carbonmonoxidatmosfære. Platinkrystalliterne fungerer som en katalysator for sønderdelingen af carbonmonoxidet, som det vises ved følgende reaktionsskema:



30 Da carbonmonoxidet uden tilstedeværelsen af platin ikke vil sønderdeles inden for dette temperaturområde, afsættes der kun kul på og omkring platinkrystalliterne. Varmebehandlingens temperaturområde koordineres med den tid, katalysatoren holdes i dette temperaturområde. De kritiske faktorer er at sikre, at kulafsætningerne er tilstrækkelig kraftige til at reducere platinmigrationen signifikant, medens de samtidig ikke er så tætte og tykke, at reaktantgassen og/eller -væsken under anvendelsen af katalysatoren ikke let kan nå platinkrystalliterne. Kulafsætningerne skal med andre ord være porøse, så at katalysatorens ydelse

35

ikke lider skade i en sådan grad, at fordelene ved den foreliggende opfindelse nullificeres.

5 Da det ikke er muligt at beregne den optimale tykkelse eller porøsitet for det kulstof, der afsættes, er der fremstillet en række katalysatorprøver under anvendelse af forskellige temperaturer og tider. Elektroderne fremstilles med disse prøver under anvendelse af standardteknikker. I nedenstående tabel I er anført eksempler på
10 de opnåede resultater. Dataene for elektrodeydelsen er fra tests i mindre skala under anvendelse af 5 x 5 cm katoder med en katalysatormængde på 0,25 - 0,50 mg/cm² elektrodeoverflade. Der anvendes en konventionel anode. Katalysatorbærematerialet er carbon black med højt overfladeareal. Elektrolyten i disse tests er phosphorsyre,
15 og reaktantgassen er hydrogen.

20

25

30

35

35 30 25 20 15 10 5

Tabel I.

Effekt af CO-behandlingstemperatur og -varighed på platinoverfladeareal og initialydelse
i H_3PO_4 -brændselscelle

Katalysator	Behandling (tempera- turangivelser er $\pm 1^\circ\text{C}$)	Initialt katode- potential mV ved 0,22 A/cm ²	Pt-Overfladeareal, m ² /g
		Initialt	100 timer
1*	ingen	120 - 140 **	40 - 50
2	5 min. ved 260	680 - 687 **	
3	10 min. ved 260	682 - 691 **	46
4	15 min. ved 260	680 - 691 **	53
5	60 min. ved 260	685	-
6	60 min. ved 260	686	51
7	5 min. ved 371	686	62
8	10 min. ved 371	687	-
9	10 min. ved 371	695	64
10	15 min. ved 371	695	66
11	30 min. ved 371	683	-
12	5 min. ved 816	678	-
		621	-

* Kontrolkatalysator, dvs. ingen CO-behandling.

** Når der angives et område, er det resultatet af flere tests med samme katalysator.

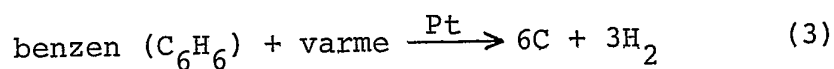
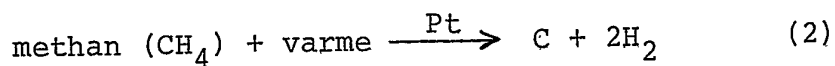
Ud fra disse tests og andre informationer med hensyn til varmebehandling af bærerbåren platinkatalysator vurderes det, at fordelene iagttages, hvis varmebehandlingstemperaturen ligger inden for området $260 - 649^{\circ}\text{C}$, og hvis temperaturen holdes i dette område i fra 1 til 60 minutter. Det er klart, at jo højere varmebehandlingstemperatur, jo kortere tid skal temperaturen opretholdes og vice versa. Fra hidtidige erfaringer er det kendt, at temperaturer ud over ca. 649°C resulterer i meget kraftig termisk sintring af platinet under varmebehandlingen. Den høje temperatur ville med andre ord i sig selv bevirke en signifikant migration af platinkrystalliterne under carbonmonoxidbehandlingen, hvilket ville resultere i en forøgelse af platinkrystalliternes størrelse, hvilket kan eliminere de eventuelle fordele, som på anden måde ellers kunne have været opnået. Et foretrukket varmebehandlingstemperaturområde skønnes at være $260 - 427^{\circ}\text{C}$, hvorhos temperaturen holdes i dette område i 5 - 30 minutter. De bedste resultater opnås ved at opvarme til en maksimal temperatur på ca. 371°C og at holde den temperatur i ca. 10 minutter.

Fig. 1 er en grafisk fremstilling, hvor tiden i en brændselscelle plottes på den horisontale akse, og brændselscelleydelsen plottes udtrykt som cellespænding på den vertikale akse. Kurverne er plottet ud fra faktiske data. Kurve A er fra en celle, hvor der anvendes ubehandlet katalysator, f.eks. katalysator 1 fra tabel I. Kurve B og C er fra celler, hvor der anvendes katalysator, som er carbonmonoxidbehandlet ved 371°C i 10 minutter. Det bemærkes, at selv om forskellene i initialydelse ikke er betydningsfuld, er de behandlede katalysatorer klart overlegne i det lange løb som et resultat af de mindre platinoverfladearealtab med tiden.

Det kan også anvendes andre carbonholdige gasser eller dampe end carbonmonoxid ved udførelsen af den foreliggende opfindelse. Der kan f.eks. anvendes en carbonhydridgas

såsom methan, acetylen eller ethylen såvel som benzen, hexen eller heptan, som bør anvendes i form af en damp. De følgende reaktionsskemaer viser de reaktioner, der sker for to af disse materialer:

5



10

Ligesom med carbonmonoxid skal der udføres tests med hver gas for at bestemme de optimale varmebehandlings-temperaturområder og den varighed, som temperaturen skal holdes i inden for disse grænser. Der er fremstillet et begrænset antal prøver under forskellige betingelser.

15

Eksempler på nogle elektrodetestdata under anvendelse af disse prøver er anført i nedenstående tabel II. Elektrodestørrelsen, katalysatormængden og andre variable i brændselscelletestene er de samme som beskrevet i sammenhæng med tabel I.

20

25

30

35

Tabel II.

Ydelses- og overfladearealdata for carbonhydridbehandlet katalysator.

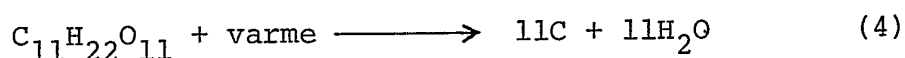
Katalysator	Behandling	Initialt katode- potential mV ved 0,22 A/cm ²	Pt-Overflade- areal, m ² /g Initialt	100 timer
13*	ingen	680 - 687**	140	43
14	hexen, 5 min. ved 360°C	672 - 683**	133	54
15	benzen, 5 min. ved 427°C	680	-	-

* Kontrolkatalysator, dvs. ingen behandling.

** Når der angives et område, er det resultatet af flere tests med samme katalysator.

Selv om disse tests viser, at kulstof kan afsættes under anvendelse af en række forskellige gasser og dampe, er der ikke udført tilstrækkelige tests til at finde de foretrukne og optimale varmebehandlingsbetingelser for disse materialer.

Ved en anden fremgangsmåde til at afsætte porøst kulstof gennemvædes en kulbåren platinkatalysator i 15 - 30 minutter med en vandig opløsning af ca. 10 vægtprocent $C_{11}H_{22}O_{11}$, almindeligt kendt som saccharose. Katalysatoren tørres ved lav temperatur til fjernelse af vandet, hvorved der efterlades et overtræk af saccharose på hele katalysatorpartiklen. Den overtrukne katalysator behandles derpå i en inert atmosfære (der kunne have været anvendt vakuum) til sønderdeling af saccharosen ifølge følgende reaktionsskema:



Herved efterlades porøse kulstofafsætninger på hele katalysatorens overflade, herunder på og omkring platinkrystallitterne såvel som på kulstofbærematerialet. Ligesom i de andre udførelsesformer tjener det kulstof, som afsættes på og omkring platinkrystallitterne, det formål at reducere platinkrystallitternes migration i overensstemmelse med den foreliggende opfindelses lære. Kulstof, som afsættes andre steder på bæreren skader ikke, da katalysatorbærematerialet allerede er kulstof. I tabel III vises testdata for elektroder, som omfatter katalysator fremstillet under anvendelse af saccharose-sønderdelingsmetoden. Elektrodestørrelsen, katalysatormængden og andre variable i brændselscelletestene er de samme som beskrevet i sammenhæng med tabel I.

Tabel III.

Ydelses- og overfladearealdata for saccharosebehandlet katalysator.

Katalysator	Behandling	Initialt katodepotential mV ved 0,22 A/cm ²	Pt-Overfladeareal, m ² /g Initialt 100 timer 400 timer
16*	ingen	685	140 56 43
17	30 min. ved 493°C	685	110 70 58
18	30 min. ved 593°C	681	- - -

* Kontrollkatalysator, dvs. ingen behandling.

For at iagttage fordele formodes det, at varmebehandlings-temperaturen ved saccharosesønderdelingen bør være mellem 427 og 649°C, og at temperaturen bør holdes inden for dette område i 1/2 - 6 timer. Generelt behøver temperaturen kun at opretholdes, indtil al saccharosen er omdannet til kulstof. Medens kulstoffet afsættes, kan der, hvis temperaturen overstiger 649°C, i stor udstrækning ske termisk sintring af platinet under saccharosesønderdelingstrinet, og det kan forhindre den foreliggende opfindelses formål, som er at bevare platinkrystaller med små størrelser. Ved temperaturer på mindre end 427°C vil saccharosen ikke carboniseres fuldstændigt. Det formodes, at der kan anvendes et hvilket som helst opløseligt organisk materiale, som vil sønderdeles til kulstof ved opvarmning, ved udøvelsen af den foreliggende opfindelse. Saccharose er blot ét sådant opløseligt organisk materiale. Eksempler på andre materialer er phenolharpikser, cellulose og polyvinylalkohol. Det har helt uventet vist sig, at hvis katalysatorerne, der er fremstillet ifølge den foreliggende opfindelse, yderligere varmebehandles i en inert atmosfære eller i vakuum ved en temperature i området 816 - 1232°C, og hvis temperaturen holdes inden for dette område i 1/2 - 6 timer, rekrystalliserer den resulterende katalysator i endnu mindre udstrækning. Yderligere og mere overraskende forøges selve platinets aktivitet ved denne højtemperaturvarmebehandling. Denne forøgelse af platinaktiviteten synes ikke at være relateret til det fænomen, at platinrekrystallisationen i brændselscellen også reduceres.

Efter at porøst kulstof er afsat på platinkrystallitterne, f.eks. ved en af de ovenfor beskrevne fremgangsmåder eller en anden egnet fremgangsmåde, underkastes katalysatoren en højtemperaturvarmebehandling i en inert atmosfære eller vakuum. Der udføres tests til bestemmelse af de optimale varmebehandlingsbetingelser. Nogle af de opnåede testdata er anført i nedenstående tabel IV. Elektrodestørrelse, katalysatormængde og andre variable i brændselscelletestene

er de samme som beskrevet ovenfor i sammenhæng med tabel I.

5 Katalysator 19 er kontrolkatalysator, og den behandles ikke. Der afsættes ikke kulstof før højtemperaturvarmebehandlingen for katalysatorerne 20 og 22; dette sker også med
10 det formål at bedømme den foreliggende opfindelses effektivitet. Alle de resterende katalysatorer underkastes en carbonmonoxidbehandling i 10 minutter ved 371°C før varmebehandlingen i en inert atmosfære eller vakuum til den angivne temperatur.

15 I alle disse tests udføres varmebehandlingen i en inert atmosfære eller vakuum ved at opvarme katalysatorprøven fra stuetemperatur til den maksimale varmebehandlingstemperatur med den i anden kolonne i tabellen angivne hastighed. Den tid, der angives i kolonne 4 i tabellen, tælles
20 fra det øjeblik, hvor temperaturen når 899°C . Katalysator 21 vil f.eks. med en hastighed på 205°C pr. time blive opvarmet fra 899 til 1170°C på 1 time og 20 minutter. Den resterende tid af de $2\frac{1}{2}$ times totaltid vil være ved 1170°C . Katalysatorprøverne 27 og 29 opvarmes simpelt hen til 899°C med den angivne hastighed og holdes ved 899°C
25 i 1 time. Katalysator 24 opvarmes til 899°C med en hastighed på $111^{\circ}\text{C}/\text{time}$, og derpå til 1038°C med en hastighed på $222^{\circ}\text{C}/\text{time}$.

30

35

35 30 25 20 15 10 5

Tabel IV.

Effekt af katalysatorvarmebehandling på initialkatodeydelse i en H_3PO_4 -brændselscelle.
(Bortset fra det angivne underkastes alle katalysatorerne 10 minutters CO-behandling ved 371°C før varmebehandling).

Katalysator	Opvarmnings- hastighed, $^\circ\text{C}/\text{time}$	Maksimal varme- behandlingstem- peratur, $^\circ\text{C}$	^a Varmebehand- lingstid, timer	Varmebehand- lingsatmo- sfære	Initialt kato- depotential, mV ved $0,22 \text{ A}/\text{cm}^2$
19*	-	-	-	-	685
b ₂₀	210	1177	2,5	N ₂	630
21	210	1177	2,5	N ₂	680
b ₂₂	167	950	1,0	N ₂	680
23	167	950	1,0	N ₂	710
24	c _{111/222}	1038	1,0	N ₂	690
25	111	954	6,0	N ₂	674
26	111	916	2,0	N ₂	695
27	111	899	1,0	N ₂	710
28	111	960	1,0	N ₂	701
29	167	899	1,0	vakuum	714
30	250	910	1,0	Ar	708

* Kontrolkatalysator, ingen CO-behandling eller varmebehandling.

a Begyndende ved 899°C .

b Intet kulstof afsat før varmebehandling (dvs. ingen CO-behandling).

c 1110C/time op til 899°C ; $222^\circ\text{C}/\text{time}$ fra 899°C til 1038°C .

Selv om tidsmålingen startes ved 899°C , formodes det, at fordelene sandsynligvis dukker op ved ca. 816°C . Ved temperaturer ud over ca. 1232°C kan der frembringes en grad af termisk sintring, som faktisk nullificerer enhver fordel, der er frembragt af varmebehandlingen. Med dette in mente og baseret på forsøgsresultaterne og andre erfaringer skønnes det, at en varmebehandling i temperaturområdet $816 - 1232^{\circ}\text{C}$ i $1/2$ time - 6 timer vil være fordelagtig. Selvfølgelig vil lavere maksimaltemperaturer og langsommere opvarmningshastigheder kræve længere varmebehandlingstider end højere maksimaltemperaturer og større opvarmningshastigheder. Ved at hæve temperaturen for hurtigt kan der bevirkes en oxidation af kulstofbæreren på grund af forflygtigelse af urenheder, før de har haft en mulighed for at slippe ud af kulpartiklerne. Af denne årsag anbefales det, at opvarmningshastigheden ikke bør overstige ca. 334°C pr. time. De opnåede data indicerer, at en foretrukken varmebehandling bør ligge inden for temperaturområdet fra 899 til 960°C i fra $3/4$ til $1 1/2$ time.

På basis af eksperimentelle forsøg har det vist sig, at højtemperaturvarmebehandlingen på trods af, at den ikke er ubetinget nødvendig for den foreliggende opfindelse, forbedrer katalysatoren på to væsentlige områder. For det første reduceres rekrySTALLISATIONEN af platinet under anvendelse af elektroden i en brændselscelle, endog ud over det, der opnås ved simpelt hen at afsætte porøst kulstof på platinkrystallitterne, uden bagefter at underkaste katalysatoren en højtemperaturvarmebehandling. For det andet forøges den initiale aktivitet af platinkatalysatoren (dvs. før den anvendes i brændselscellen). Fordelen ved den initiale forøgelse bevarer under anvendelsen af katalysatoren.

35

Oprindeligt blev det forsøgt at opnå en reduceret platinrekrySTALLISATION ved anvendelse af en højtemperatur-

varmebehandling uden først at afsætte kulstof på platin-
krystalliterne. Disse forsøg var ikke særlig vellykkede
på grund af den store grad af termisk sintring (dvs.
forøgelse af platinpartikelstørrelsen), der skyldes
5 de høje varmebehandlingstemperaturer. Med hensyn til den
foreliggende opfindelse er der opkastet den teori, at
de porøse kulstofafsætninger reducerer migrationshastigheden
signifikant for platinkrystalliterne under høj-
temperaturvarmebehandlingen, og da platinkrystalliterne
10 bevæger sig langsomt hen over kulstoffets overflade, er
de i stand til at finde egnede naturlige defekter i over-
fladen på kulstofbærematerialet, som fastholder pla-
tinpartiklerne og yderligere reducerer migrationen og
rekrySTALLISATIONEN ved anvendelsen af katalysatoren
15 i brændselscellen.

I tabel V vises nogle katalysatoroverfladearealdata
for katalysatorerne 19, 20 og 21, som behandles som angiv-
vet i tabel IV. Ud fra de i tabellerne IV og V angivne
20 data kan der gøres flere iagttagelser. For det første ses
det tydeligt, at CO-behandlingen (eller en anden behand-
ling til afsætning af porøst kulstof på platinkrystalliterne)
før højtemperaturvarmebehandlingstrinet er kritisk for den
foreliggende opfindelse. For det andet har katalysator
25 21, til trods for den store forbedring i det initiale ka-
todepotential mellem katalysator 20 og katalysator 21
stadig et lavere initialt katodepotential end den ubehand-
lede katalysator 19; overfladearealerne for katalysatorer
19 og 21 er dog næsten ens efter kun 100 timers anvendelse
30 i en brændselscelle. Ved længere tid i brændselscellen over-
stiger katalysator 21's ydelse og overfladeareal den
ubehandlede katalysator 19's (jfr. fig. 2). Således vil
der i det lange løb kunne iagttages fordele som resultat
af den specifikke behandling, som katalysator 21 har fået.
35 For det tredje illustrerer behandlingen af katalysator 25,
at selv om varmebehandlingstemperaturen ikke er særlig høj,
resulterer for lang tid ved denne temperatur i en signi-

fikant reduktion af initialydelsen. Endelig kan det generelt konkluderes, at der opnås bedre resultater under anvendelse af lavere temperaturer og mindre varmebehandlingstid, f.eks. i det foretrukne temperaturområde 899 - 960°C i ca. 3/4 - 1 1/2 time.

Tabel V.

10

Effekt af CO-behandling før varmebehandling på platinoverfladeareal.

Katalysator	Overfladeareal, m ² g	
	Initialt	100 timer
d ₁₉	140	45
d ₂₀	40	34
d ₂₁	60	43

20

d Se behandlingsdetaljer i tabel IV.

Den grafiske afbildning i fig. 2 illustrerer, at der ved den foreliggende opfindelse opnås en signifikant forbedring i forhold til katalysatorer, hvor der ikke er afsat kulstof på platinkrystalliterne. I fig. 2 er der på den horisontale akse plottet den tid, der er forløbet under brændselscellebetingelser, og det gennemsnitlige platinoverfladeareal er plottet på den vertikale akse. Kurverne er baseret på faktiske data. Kurven mærket D er kulstofbåren ubehandlet platinkatalysator. Kurve E er en katalysator, som er den samme som den ved kurve D repræsenterede katalysator, bortset fra, at der er afsat porøst kulstof på og omkring platinkrystalliterne ved den ovenfor beskrevne carbonmonoxidfremgangsmåde. Katalysator E er imidlertid

35

- ikke underkastet en højtemperaturvarmebehandling i en inert atmosfære. Kurven mærket F er en katalysator, som er CO-behandlet og derpå underkastet højtemperaturvarmebehandling ifølge en foretrukken udførelsesform for den foreliggende opfindelse. Det vil sige, at det er en katalysator, der er identisk med den katalysator, som repræsenteres ved kurven E, men som også er underkastet en højtemperaturvarmebehandling i en inert atmosfære.
- Det fremgår, at katalysatorerne D og E begynder med ca. samme platinoverfladeareal, som er større end platinoverfladearealet hos katalysator F. I alle tilfælde reduceres platinoverfladearealet under brændselscellens anvendelse; overfladearealet for katalysator E og F reduceres imidlertid med en langsommere hastighed end for katalysator D. Efter ca. 200 timers brændselscelleanvendelse overstiger overfladearealet for katalysator F overfladearealet for katalysator D. Efter ca. 2000 timers brændselscelleanvendelse overstiger platinoverfladearealet for katalysator F også platinoverfladearealet for katalysator E. Dette forklarer delvis den forbedrede brændselscelleydelse ved anvendelse af den katalysator, som er underkastet kulstofafsætning og derpå varmebehandling. Den grafiske afbildning i fig. 3 er også baseret på eksperimentelle data og viser, at platinet, bortset fra dets rekrySTALLisationshastighed, i det mindste initialt er i og for sig mere aktivt som et resultat af den foreliggende opfindelse. I denne grafiske afbildning er brændselscelletiden plottet på den horisontale akse, og katalysatoraktiviteten målt som brændselscelleydelse ved $0,22 \text{ A/cm}^2$ er plottet på den vertikale akse. Det bemærkes straks, at aktiviteten af den katalysator, der er fremstillet ifølge den foreliggende opfindelse (kurve H), initialt og altid er højere end aktiviteten af den ubehandlede katalysator (kurve G) på trods af, at den initialt har et mindre platinoverfladeareal (jfr. fig. 2). Det formodes, at selv hvis katalysa-

torerne med kurverne H og G efter en lang anvendelsesperiode
slutter med at have samme areal (hvilket ikke er tilfældet),
da vil aktiviteten af den katalysator, der er mærket H,
stadig være højere end aktiviteten af den ubehandlede katalysator.

5

10

15

20

25

30

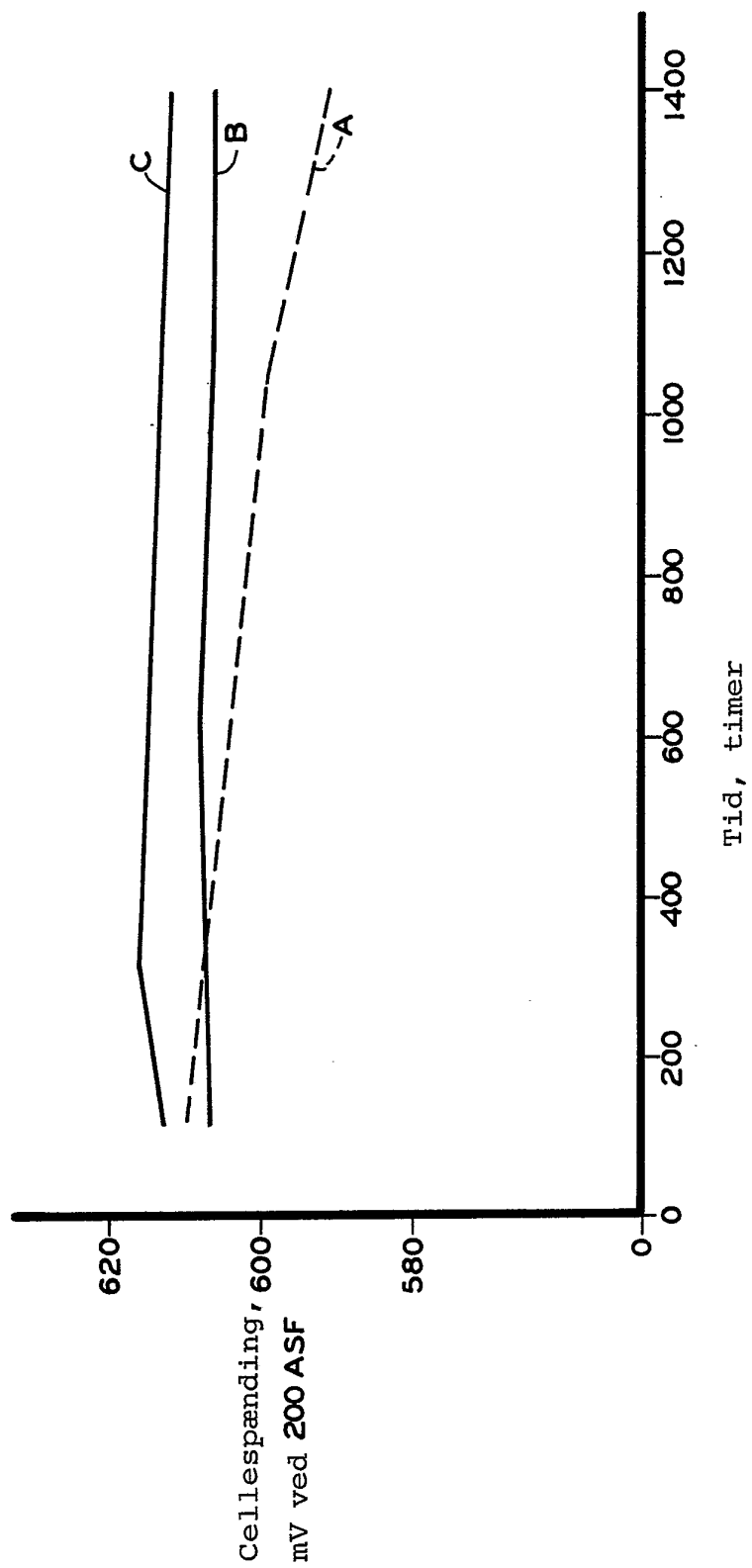
35

PATENTKRAV

1. Platinkatalysator omfattende platinkrystalliter anbragt på kulstof-partikler, hvorhos platinkrystalliternes omkrystallisationshastighed er reduceret,
5 k e n d e t e g n e t ved, at den er fremstillet ved, at der afsættes porøst kulstof på og omkring platinkrystalliterne ved, at katalysatoren i nærværelse af en carbonholdig forbindelse opvarmes til en temperatur på 260-649°C i fra 1 minut til 6 timer til sønderdeling af den carbonholdige forbindelse og afsætning af porøst kulstof på og om-
10 kring platinkrystalliterne.
2. Fremgangsmåde til fremstilling af en platinkatalysator som defineret i krav 1,
k e n d e t e g n e t ved, at porøst kulstof afsættes på og omkring platinkrystalliterne ved, at katalysatoren i nærværelse af en carbon-
15 holdig forbindelse opvarmes til en temperatur på 260-649°C i fra 1 minut til 6 timer til sønderdeling af den carbonholdige forbindelse og afsætning af porøst kulstof på og omkring platinkrystalliterne.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 2,
k e n d e t e g n e t ved, at den carbonholdige forbindelse er i
20 form af en gas eller damp, og at katalysatoren opvarmes i nærværelse af gassen eller dampen.
4. Fremgangsmåde ifølge krav 3,
k e n d e t e g n e t ved, at den carbonholdige forbindelse udvælges blandt gruppen bestående af n-hexen, heptan, benzen, acetylen,
25 methan, ethylen og carbonmonoxid.
5. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 2-4,
k e n d e t e g n e t ved, at varmebehandlingen udføres i 1-60 minutter.
6. Fremgangsmåde ifølge krav 5,
30 k e n d e t e g n e t ved, at temperaturområdet er 260-427°C, og at temperaturen holdes inden for dette område i 5-30 minutter.

7. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 2-6,
k e n d e t e g n e t ved, at opvarmningstrinet omfatter opvarmning til en maksimal temperatur på ca. 371°C og opretholdelse af denne maksimale temperatur i ca. 10 minutter.
- 5 8. Fremgangsmåde ifølge krav 2,
k e n d e t e g n e t ved, at det carbonholdige materiale er et opløseligt organisk materiale, og at kulstofafsætningstrinet omfatter påføring af et lag af det opløselige organiske materiale på katalysatoren og efterfølgende opvarmning af katalysatoren i en inert atmosfære eller vakuum til sønderdeling af det organiske materiale i laget
- 10 efterladende porøst kulstof på og omkring platinkrystalliterne.
9. Fremgangsmåde ifølge krav 8,
k e n d e t e g n e t ved, at laget af det opløselige organiske materiale påføres katalysatoren ved gennemvædning af katalysatoren i
- 15 en vandig opløsning af det organiske materiale og tørring af katalysatoren til fjernelse af vandet fra laget.
10. Fremgangsmåde ifølge krav 8 eller 9,
k e n d e t e g n e t ved, at det carbonholdige materiale er saccharose.
- 20 11. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 8-10,
k e n d e t e g n e t ved, at opvarmningstrinet omfatter opvarmning til en temperatur i området 427-649°C og opretholdelse af temperaturen inden for dette område i 1/2-6 timer.
12. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 2-11,
- 25 k e n d e t e g n e t ved, at katalysatoren efter kulstofafsætningsstrinet underkastes en varmebehandling i en inert atmosfære eller i vakuum ved en temperatur i området 816-1232°C, og at temperaturen holdes i dette område i 1/2-6 timer.
13. Fremgangsmåde ifølge krav 12,
- 30 k e n d e t e g n e t ved, at temperaturområdet er 899-960°C, og at temperaturen holdes i dette område i 3/4-1 1/2 time.

FIG. 1



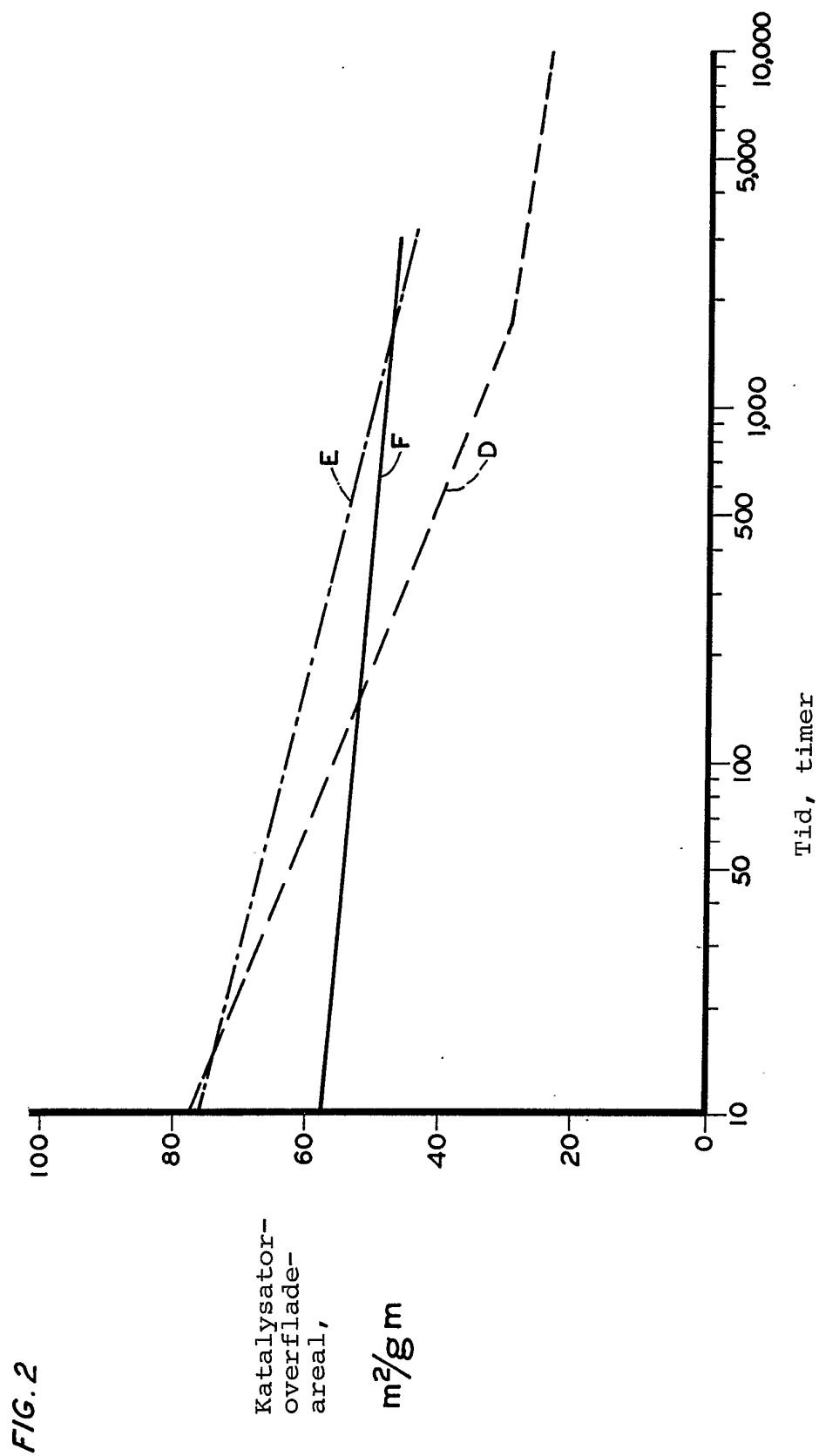


FIG. 3

