



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8301780**

Nederland

⑲ NL

⑤4 **Poreuze elektrode.**

⑤1 Int.Cl.³: H01M 4/96.

⑦1 Aanvrager: Electrochemische Energieconversie NV te Mol, België.

⑦4 Gem.: Dr. H.B. van Leeuwen c.s.
Octrooibureau DSM
Postbus 9
6160 MA Geleen.

②1 Aanvraag Nr. 8301780.

②2 Ingediend 19 mei 1983.

③2 - -

③3 - -

③1 - -

⑥2 - -

④3 Ter inzage gelegd 17 december 1984.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

POREUZE ELEKTRODE

De uitvinding heeft betrekking op een poreuze elektrode welke tenminste een poreuze katalytische laag bevat, welke laag koolstof en een polymeer bindmiddel bevat. Een dergelijke elektrode is bekend uit het Britse octrooischrift 2.012.100.

5 Dergelijke elektrodes kunnen vooral worden toegepast in brandstofcellen. Tijdens bedrijf dringt dan de gebruikte brandstof in de poriën van de katalytische laag en wordt daar galvanisch verbrand. De opwekking van elektrische stroom vindt plaats door de gehele katalytische laag heen en de opgewekte stroom wordt, veelal via een
10 kollektorsysteem, afgevoerd. De elektrode staat in kontakt met een geschikt elektroliet dat de stroomkring binnen de brandstofcel sluit en waarmee tevens de reactieprodukten van de aan kathode en anode optredende reacties kunnen worden afgevoerd.

Een bezwaar van de bekende elektrode is de relatief lage
15 elektrochemische prestatie terwijl haar stabiliteit in de tijd te wensen over laat.

De uitvinding voorziet in een elektrode met veel betere elektrochemische eigenschappen en prestaties onder dezelfde omstandigheden dan vergelijkbare elektrodes volgens de stand van de tech-
20 niek. Zo vertonen elektrodes volgens de uitvinding veel lagere polarisaties dan vergelijkbare elektrodes volgens de stand van de techniek. Elektrodes volgens de uitvinding hebben bovendien een veel betere stabiliteit dan de vergelijkbare elektrodes volgens de stand van de techniek. Zo vertonen de genoemde elektrodes volgens de stand
25 van de techniek toegepast als anode slechts gedurende ca. 1000 werkuren bij dezelfde stroomdichtheid een stabiele potentiaal terwijl elektrodes volgens de uitvinding toegepast als anode onder overigens gelijke omstandigheden na ca. 5000 werkuren nog steeds een stabiele potentiaal vertonen.

30 Volgens de uitvinding bevat de poreuze elektrode tenminste een poreuze katalytische laag, welke laag koolstof en een polymeer bindmiddel bevat, en is daardoor gekenmerkt, dat de katalytische laag

tenminste 3-30 gew.dln. vervormbaar polymeer bindmiddel, 50-94 gew. dln. koolstofdeeltjes en 3-47 gew. dln. harde polytetrafluoretheendeeltjes bevat.

Bij voorkeur is tenminste een gedeelte van de genoemde
 5 koolstofdeeltjes voorzien van katalytisch actief edelmetaal. Het begrip edelmetaal wordt hier verstaan in de ruimere zin en omvat elementen zoals platina, palladium, iridium, rhodium, zilver en goud en mengsels van twee of meer van dergelijke elementen. Als edelmetaal in de poreuze elektrode volgens de uitvinding komen in het bijzonder in
 10 aanmerking platina en palladium of een mengsel daarvan. In het bijzonder is 10-90 gew.% van de koolstofdeeltjes voorzien van katalytisch actief edelmetaal. Het is echter goed mogelijk dat de metaaldeeltjes niet gelijkmatig over de metaalbevattende koolstofdeeltjes verdeeld zijn. Bijvoorbeeld kan een gedeelte van de koolstofdeeltjes een rela-
 15 tief hoge concentratie aan katalytisch actief metaal bevatten en een ander gedeelte een lagere concentratie. De koolsoort in de koolstofdeeltjes met katalytisch actief metaal kan afwijken van de koolsoort in de andere koolstofdeeltjes.

De porositeit van de katalytische laag kan over de gehele
 20 dikte van de poreuze laag dezelfde zijn, maar ook in een dikterichting toe- of afnemen, hetzij geleidelijk, hetzij sprongsgewijze.

Onder vervormbaar polymeer bindmiddel wordt verstaan een polymeer waarvan deeltjes, wanneer ze tesamen met koolstofdeeltjes onderworpen worden aan voldoende afschuifkrachten bijvoorbeeld in een
 25 kogelmolen, vervormd worden tot samenhangende netwerken van polymeer waarin de koolstofdeeltjes opgenomen zijn en waarbij het polymeer de koolstofdeeltjes als het ware met elkaar verbindt.

Als vervormbaar polymeer bindmiddel kan iedere geschikte hars, in het bijzonder een apolaire kunsthars worden toegepast.
 30 Verschillende harsen zijn voor dit doel bekend, bv. polyetheen, polypropeen, polyvinylchloride en in het bijzonder polytetrafluoretheen, of mengsels van deze polymeren. Zeer geschikt kan als vervormbaar polymeer bindmiddel dienen een polytetrafluoretheen met een gehalte aan amorf polymeer van ten hoogste 5 gew.%.

Onder harde polyterafluoretheendeeltjes worden verstaan polytetrafluoretheendeeltjes welke door middel van afschuifkrachten niet tot redelijk samenhangende polymeerschilvers opgebouwd uit meerdere polymeerdeeltjes vervormd kunnen worden. Mengsels van koolstof-
 5 deeltjes en deze harde polytetrafluoretheendeeltjes kunnen niet op de wijze als boven beschreven voor vervormbaar polymeer bindmiddel vervormd worden tot de genoemde samenhangende koolstofbevattende polymeernetwerken.

10 Zeer geschikt als harde polytetrafluoretheendeeltjes zijn polytetrafluoretheendeeltjes met een gehalte aan amorf polymeer van tenminste 10 gew.%. Polytetrafluoretheen met een dergelijk hoog gehalte aan amorf polymeer wordt beschreven in het US octrooi 4.187.390.

15 Een zeer geschikte manier om harde polytetrafluoretheendeeltjes te vervaardigen bestaat hierin dat men deeltjes van een vervormbaar polytetrafluoretheen 1 s - 5 uur, bij voorkeur 5 s - 2 uur, onderwerpt aan een hittebehandeling bij 550-700 K, bij voorkeur 600-650 K, alvorens ze te gebruiken voor het vervaardigen van de katalytische laag.

20 Bij voorkeur bevat de katalytische laag als vervormbaar polymeer bindmiddel het zelfde polytetrafluoretheen als het polytetrafluoretheen waarvan deeltjes gebruikt zijn om de harde polytetrafluoretheendeeltjes van de katalytische laag te vervaardigen.

25 De elektrode bevat bij voorkeur een poreuze metalen kollektor die in de praktijk bijvoorbeeld bestaat uit een metaalgaas met een draaddikte van ca. 50-300 μm en een maaswijdte van ca. 200-1500 μm of een overeenkomstige geperforeerde metaalplaat. Streckmateriaal kan ook gebruikt worden. Het metaalgaas van de kollektor kan van ieder geschikt materiaal zijn, b.v. nikkel of staal. Het kollektormateriaal
 30 kan omgeven zijn door een rechtstreeks aansluitende kollektordeklaag uit een elektrisch geleidende hars of een mengsel van hars en geleidend materiaal, b.v. koolstof, om korrosie van de kollektor tegen te gaan.

35 Voor een goede werking van de elektrode is het in de regel van belang dat de kollektor zich aan de elektrolietzijde van de katalytische laag bevindt. Dit heeft ook voordelen bij de vervaardiging van de elektrode.

8301780

De elektrodes volgens de uitvinding kunnen op iedere geschikte wijze worden vervaardigd. Men brengt bijvoorbeeld poedervormige kool met een poeder van het katalytisch aktieve metaal op kool, poedervormig vervormbaar polytetrafluoroetheen en poedervormige harde polytetrafluoretheendeeltjes en eventueel een poriënvormer bijeen bijvoorbeeld in een geschikte persvorm, waarna de poriënvormer bijvoorbeeld met heet water kan worden uitgeloogd. Als poriënvormer kunnen oplosbare zouten zoals natriumsulfaat, natriumcarbonaat, ammoniumcarbonaat en dergelijke gebruikt worden.

10 Het is voordelig eerst apart de katalytische laag en de kollektor te vervaardigen en daarna de kollektor althans gedeeltelijk in de verkregen laag te drukken. Men verkrijgt dan een zeer hechte elektrode met goede porositeitseigenschappen. Het is ook mogelijk de katalytische laag in situ te vormen door neerslaan op de kollektor.

15 Bij de elektrodes volgens de uitvinding sluit aan de katalysator bevattende laag, die voldoende poreus is om gas en vloeistof door te laten, bij voorkeur een vloeistof afdichtende, maar gas doorlatende laag aan. Deze alleen gas doorlatende laag bestaat bij voorkeur uit een poreuze polytetrafluoretheenlaag met een dikte van 20 bij voorkeur 100-250 μm en een porositeit van bij voorkeur 25-75 %. Tijdens bedrijf staat dan de gas en vloeistof doorlatende laag in kontakt met het elektroliet, bijvoorbeeld een natriumhydroxide- of kaliumhydroxideoplossing of een fosforzuuroplossing, en de alleen gas doorlatende laag in kontakt met het gas. Bij de anode bestaat het gas 25 uit de gasvormige brandstof, bijvoorbeeld waterstof. Bij de kathode bestaat het gas uit zuurstof of een moleculaire zuurstof bevattend gas, bijvoorbeeld lucht.

30 Voorbeelden en vergelijkende experimenten

Als vervormbaar polymeer bindmiddel werd bij alle voorbeelden en vergelijkbare experimenten toegepast Teflon® 10N van de firma du Pont de Nemours. De harde polytetrafluoretheendeeltjes toegepast in de elektrodes gebruikt in de voorbeelden werden vervaardigd door 35 Teflon® 10N poeder gedurende 1 uur te onderwerpen aan een hittebehandeling bij 643 K.

De elektrodes voor zowel de voorbeelden als de vergelijkende experimenten zijn alle vervaardigd als beschreven in het voorbeeld van

de Britse octrooiaanvraag 2.012.100 waarbij de samenstelling van de katalytische laag gevarieerd werd op de aangegeven manier.

In zowel de voorbeelden als de vergelijkende experimenten werden de elektrodes getest in een half-cel bij 338 K onder de

5 volgende omstandigheden:

- elektrolyt: 6 N KOH oplossing in water.
- brandstof (anode): waterstof onder een druk van 100 Pa in een overmaat van 5 % ten opzichte van de stoechiometrisch vereiste hoeveelheid.
- 10 - oxydans (kathode): CO₂-vrije lucht onder een overdruk van 30 Pa in een overmaat van 200 % ten opzichte van de stoechiometrisch vereiste hoeveelheid.

De elektrodekaracteristieken zijn opgenomen met behulp van
 15 een LUGGIN-kapillair. De opgenomen potentialen zijn betrokken op een RHE (reversible hydrogen electrode), die zich in hetzelfde milieu bevond. De resultaten van de voorbeelden en de vergelijkende experimenten zijn weergegeven in de figuren. De figuren 1 en 3 geven de potentiaal V in volt van de elektrode volgens de uitvinding ten
 20 opzichte van de RHE als functie van de stroomdichtheid C in mA/cm² en de figuren 2 en 4 geven de potentiaal V in volt van de elektrode volgens de uitvinding ten opzichte van de RHE als functie van het aantal uren H dat de proef duurde bij een gelijkblijvende stroomdichtheid van 150 mA/cm².

25 Voorbeeld I

Er werd een elektrode vervaardigd met een katalytische laag bestaande uit:

- 17 gew. % koolstofdeeltjes bestaande uit 95 gew. % actieve kool en 5 gew. % platina,
- 30 68 gew. % actieve kool,
- 7,5 gew. % Teflon® 10N, en
- 7,5 gew. % harde polytetrafluoretheendeeltjes.

Deze elektrode werd ingezet als anode. De resultaten van de proefneming zijn weergegeven als de lijnen I in de figuren 1 en 2.

Vergelijkend experiment A

Er werd een elektrode vervaardigd met een katalytische laag bestaande uit:

- 17 gew. % koolstofdeeltjes bestaande uit 95 gew. % aktieve kool en
 5 5 gew. % platina,
 68 gew. % aktieve kool, en
 15 gew. % Teflon® 10N.

Deze elektrode werd ingezet als anode onder verder precies dezelfde omstandigheden als bij voorbeeld I. De resultaten van de
 10 proefneming zijn weergegeven als de lijnen A in de figuren 1 en 2.

Voorbeeld II

Er werd een elektrode vervaardigd met een katalytische laag bestaande uit:

- 60 gew. % koolstofdeeltjes bestaande uit 95 gew. % grafiet en
 15 5 gew. % platina,
 25 gew. % aktieve kool,
 7,5 gew. % Teflon® 10N, en
 7,5 gew. % harde polytetrafluoretheendeeltjes.

Deze elektrode werd ingezet als kathode. De resultaten van de
 20 proefneming zijn weergegeven als de lijnen II in de figuren 3 en 4.

Vergelijkend experiment B

Er werd een elektrode vervaardigd met een katalytische laag bestaande uit:

- 60 gew. % koolstofdeeltjes bestaande uit 95 gew. % grafiet en
 25 5 gew. % platina,
 25 gew. % aktieve kool, en
 15 gew. % Teflon® 10N.

Deze elektrode werd ingezet als kathode onder verder precies dezelfde omstandigheden als bij voorbeeld II. De resultaten van de
 30 proefneming zijn weergegeven als de lijnen B in de figuren 3 en 4.

Bovenstaande toont overduidelijk aan dat de elektrodes volgens de uitvinding veel geringere polarisatie vertonen dan de elektrodes volgens de stand van de techniek terwijl de elektrodes volgens de uitvinding tevens een veel grotere stabiliteit in de tijd

5 vertonen.

CONCLUSIES

PN 3474

1. Poreuze elektrode welke tenminste een poreuze katalytische laag bevat, welke laag koolstof en een polymeer bindmiddel bevat, met het kenmerk, dat de katalytische laag tenminste 3 -30 gew. dln. vervormbaar polymeer bindmiddel, 50-94 gew. dln. koolstofdeeltjes en
5 3-47 gew. dln. harde polytetrafluoretheendeeltjes bevat.
2. Poreuze elektrode volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat deze als vervormbaar polymeer bindmiddel polytetrafluoretheen met een gehalte aan amorf polymeer van ten hoogste 5 gew.% bevat.
3. Poreuze elektrode volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat
10 deze als harde polytetrafluoretheendeeltjes polytetrafluoretheendeeltjes met een gehalte aan amorf polymeer van tenminste 10 gew.% bevat.
4. Poreuze elektrode volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat deze als harde polytetrafluoretheendeeltjes polytetrafluoretheen-
15 deeltjes bevat, welke deeltjes voordat ze gebruikt zijn bij het vervaardigen van de katalytische laag gedurende 1 s - 5 uur zijn onderworpen aan een hittebehandeling bij 550-700 K.
5. Poreuze elektrode volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat de hittebehandeling van de polytetrafluoretheendeeltjes gedurende
20 5 s - 2 uur plaatsvond.
6. Poreuze elektrode volgens conclusie 4 of 5 met het kenmerk, dat de hittebehandeling van de polytetrafluoretheendeeltjes bij 600-650 K plaatsvond.
7. Poreuze elektrode volgens één der conclusies 1-6, met het kenmerk,
25 dat deze als vervormbaar polymeer bindmiddel hetzelfde polytetrafluoretheen bevat als het polytetrafluoretheen waarvan deeltjes gebruikt zijn om de harde polytetrafluoretheendeeltjes van de katalytische laag te vervaardigen.
8. Poreuze elektrode volgens één der conclusies 1-7, met het ken-
30 merk, dat deze tevens een poreuze metalen kollektor bevat welke zich bij voorkeur aan de elektrolietzijde van de katalytische laag bevindt.

8301780

9. Poreuze elektrode volgens één der conclusies 1-8, met het kenmerk, dat tenminste een gedeelte van de koolstofdeeltjes voorzien is van katalytisch actief edelmetaal.
10. Poreuze elektrode volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat als
5 katalytisch actief edelmetaal palladium en/of platina is toegepast.
11. Poreuze electrode volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat 10-90 gew.% van de koolstofdeeltjes voorzien is van katalytisch actief edelmetaal.
- 10 12. Elektrode volgens conclusie 1, zoals in hoofdzaak is beschreven en in de voorbeelden nader is toegelicht.
13. Elektrochemische cel, bevattende een of meer elektrodes volgens een der voorgaande conclusies.

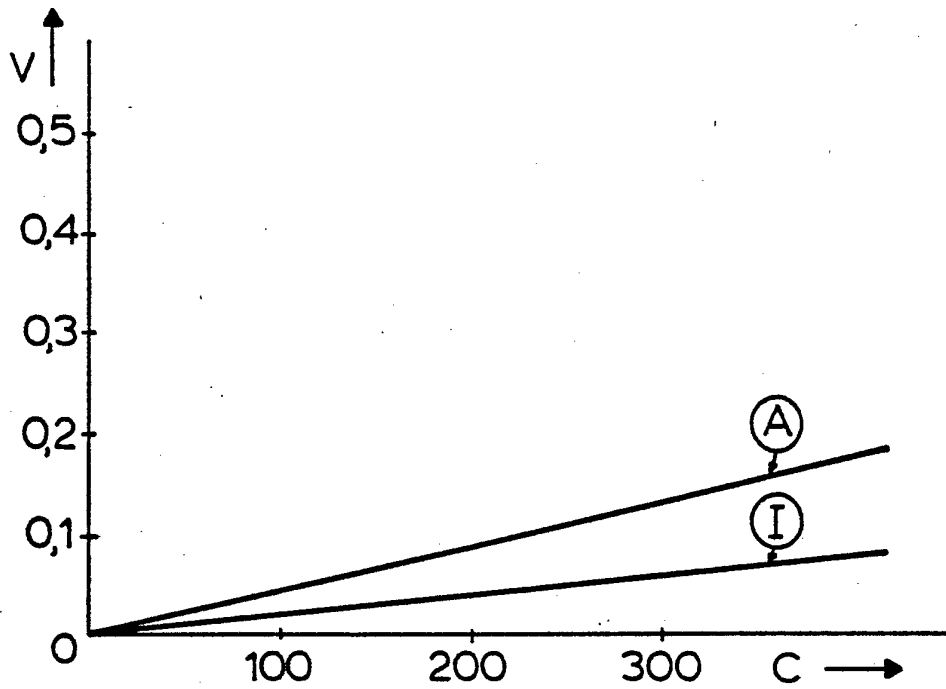


FIG. 1

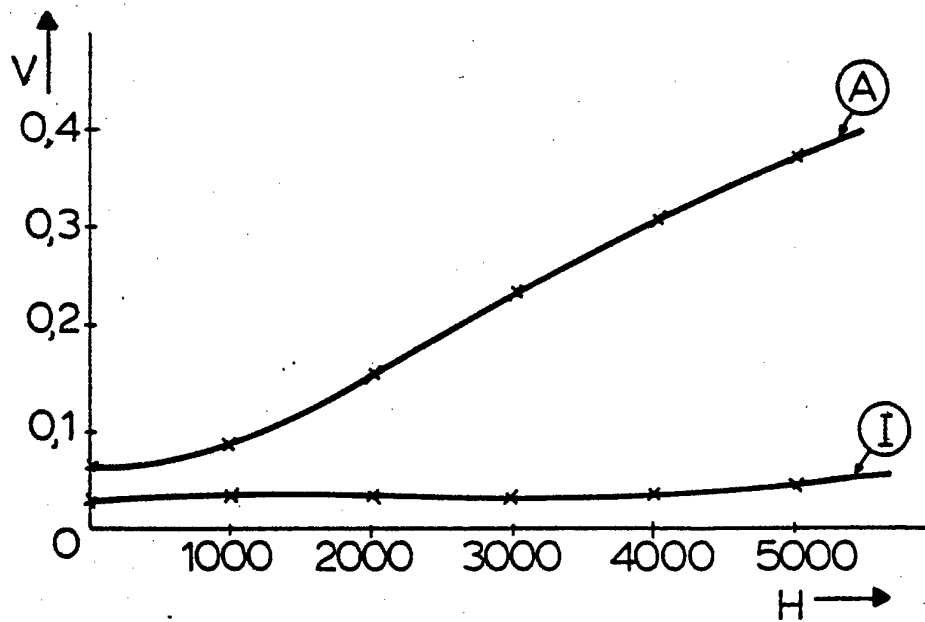


FIG. 2

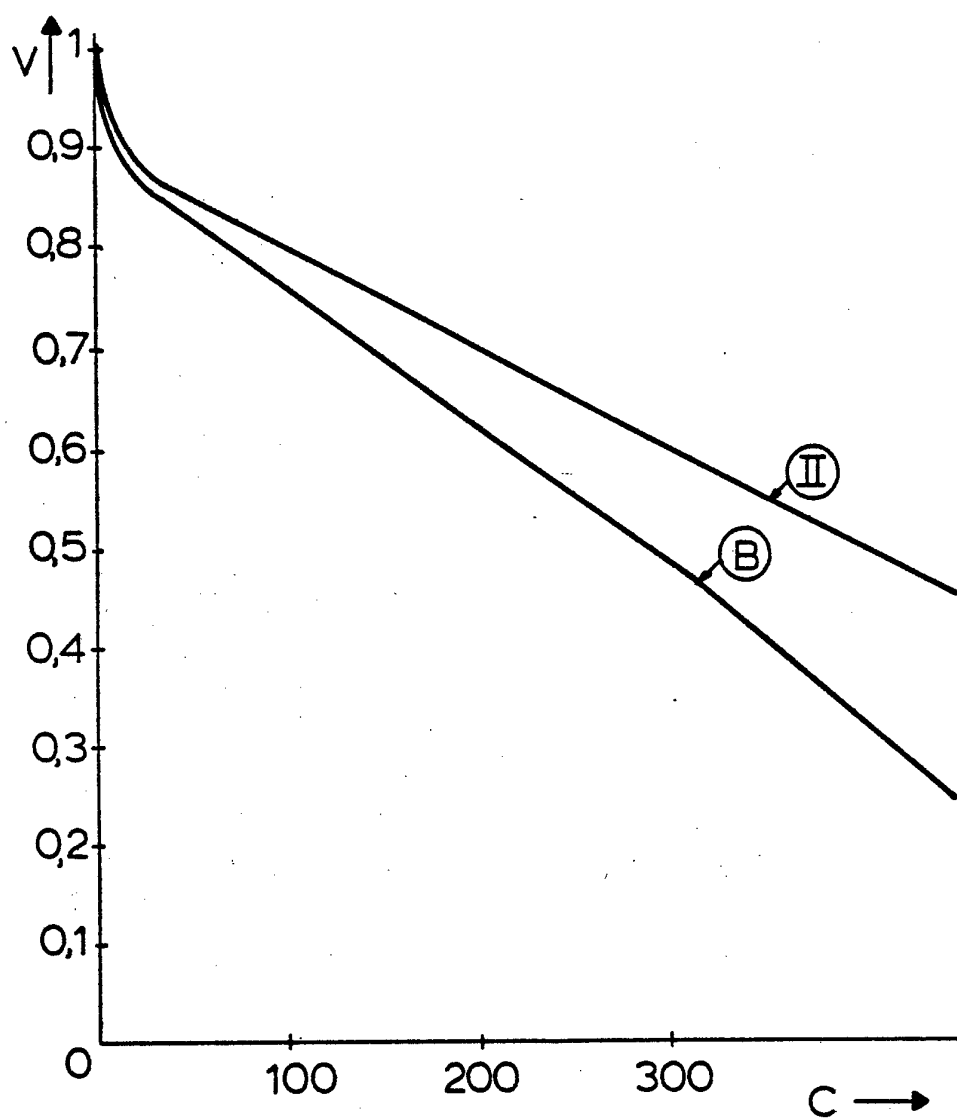


FIG. 3

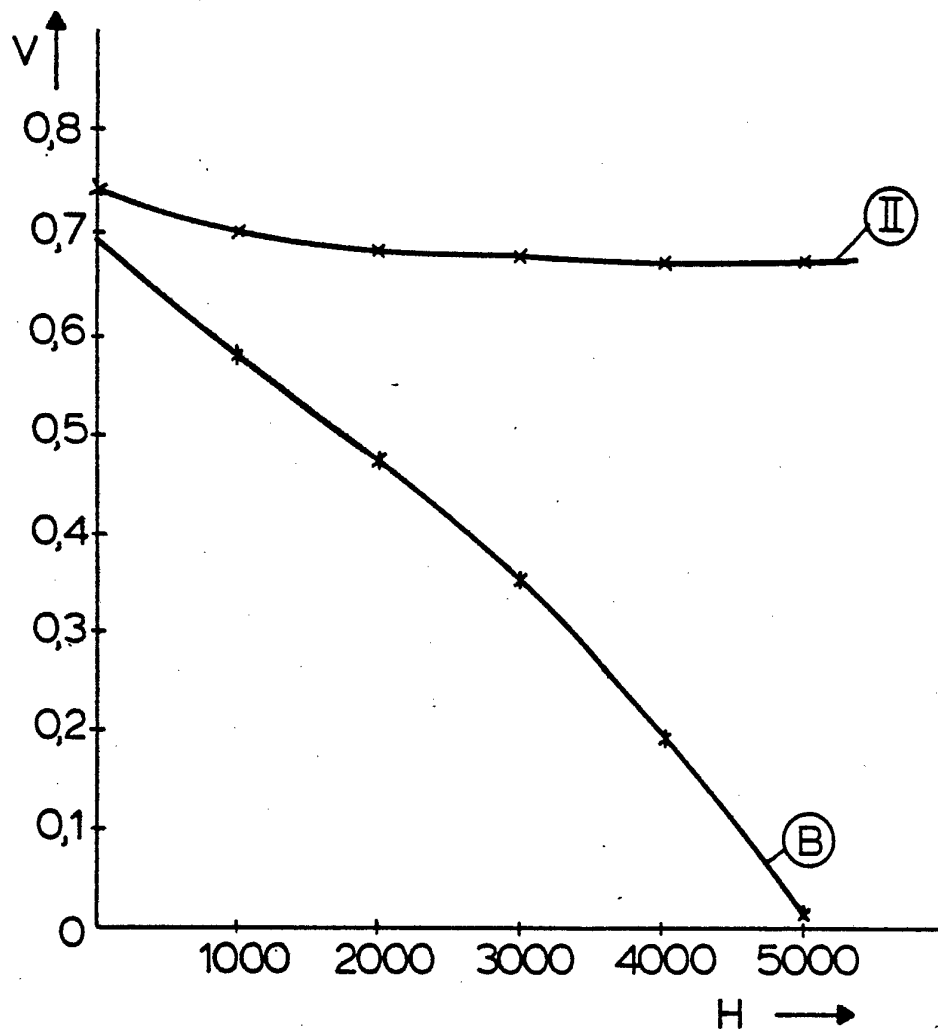


FIG. 4