(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 048 505**
A1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **81200856.3**

(22) Anmeldetag: **30.07.81**

(51) Int. Cl.³: **C 25 D 5/56**
C 25 D 7/06

(30) Priorität: **19.09.80 CH 7049/80**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.03.82 Patentblatt 82/13

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR IT LI

(71) Anmelder: **BBC Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Cie.**

CH-5401 Baden(CH)

(72) Erfinder: **Bänziger, Robert**
Buchhaldenstrasse 2
CH-5442 Fislisbach(CH)

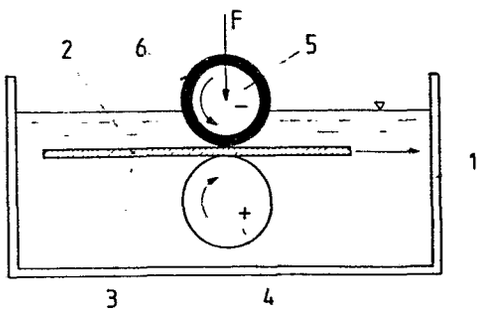
(72) Erfinder: **Christen, Hans-Jörg**
Rosenstrasse 6
CH-5417 Untersiggenthal(CH)

(72) Erfinder: **Stucki, Samuel**
Dynamostrasse 1
CH-5400 Baden(CH)

(54) **Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Beschichtung eines Feststoffelektrolyten mit einem katalytisch aktiven Metall.**

(57) Grossflächige Folien aus Feststoffelektrolyt (3) werden in gleichmässiger Weise kontinuierlich mit katalytisch aktiven Metallen beschichtet, indem sie zunächst mit einer wässerigen Lösung des betreffenden Metalls imprägniert und anschliessend in einem Wasserbad (2) zwischen zwei als Elektroden wirkenden Walzen (4, 5) unter Zwischenschaltung eines kathodenseitig angeordneten Filzes (6) aus Kohlenstoff hindurchgeführt und dabei einem Elektrolyseprozess unterworfen werden.

FIG.1



EP 0 048 505 A1

79/80

9.9.80
Br/dh

Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Beschichtung eines Feststoffelektrolyten mit einem katalytisch aktiven Metall

Die Erfindung geht aus von einem Verfahren zur kontinuierlichen Beschichtung eines Feststoffelektrolyten nach der Gattung des Anspruchs 1 und einer Vorrichtung nach der Gattung des Anspruchs 4.

In der wässerigen Elektrolyse, insbesondere bei der Herstellung von Wasserstoff durch Wasserzersetzung werden immer mehr Feststoffelektrolyte auf der Basis organischer Kunststoffe eingesetzt. Es erweist sich als notwendig, derartige Feststoffelektrolyte, welche in der Regel als Folien vorliegen, mit einem geeigneten Elektrokatalysator, meist einem Platinmetall zu beschichten. Ein derartiges Beschichtungsverfahren, welches auf einer elektrolytischen Abscheidung des betreffenden Metalls beruht, sowie eine entsprechende Apparatur ist aus der DE-OS 28 21 271 bekannt. Dabei wird die zu beschichtende Kunststoff-Folie zunächst mit einer wässerigen Metallsalzlösung imprägniert und dann in eine Sandwich-Elektrolysezelle eingesetzt und einer Elektrolyse unterworfen, wobei das Metall kathodenseitig abgeschieden wird.

Verfahren und Apparatur der beschriebenen Art genügen wohl Laboratoriumszwecken und kleineren Abmessungen. Bei der Beschichtung grossflächiger Folien und grosser Mengen ergeben sich Schwierigkeiten, vor allem bezüglich Einhaltung der Badtemperatur und Gleichmässigkeit des Elektrolyseprozesses. Zudem wäre eine derartige Methode wenig wirtschaftlich. Es besteht daher ein Bedürfnis, das Verfahren zu verbessern und eine geeignetere Apparatur vorzuschlagen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren sowie eine Vorrichtung zur kontinuierlichen Beschichtung eines Feststoffelektrolyten mit einem katalytisch aktiven Metall anzugeben, wodurch eine einwandfreie und gleichmässige Abscheidung auch auf grossflächigen Folien in einfacher und wirtschaftlicher Weise gewährleistet wird.Es soll dadurch insbesondere eine industrielle Grossproduktion ermöglicht werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss durch die Merkmale der Ansprüche 1 und 4 gelöst.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden, durch Figuren erläuterten Ausführungsbeispiele beschrieben.

Dabei zeigt:

Fig. 1 einen schematischen Querschnitt durch eine Ausführung der Vorrichtung,

Fig. 2 einen halbschematischen Längsschnitt durch eine Ausführung der Vorrichtung,

Fig. 3 einen schematischen Querschnitt durch eine andere Ausführung der Vorrichtung.

In Fig. 1 ist eine zur Durchführung des Verfahrens geeignete erste Vorrichtung schematisch dargestellt. In einer rechteckigen Wanne 1, welche beispielsweise aus Polypropylen bestehen kann, befindet sich ein Wasserbad 2 (destilliertes, bzw. vollentsalztes Wasser). Als Elektroden dienen die beiden Walzen 4 und 5, wobei diese zweckmässigerweise horizontalachsig angeordnet sind. Die als Anode dienende untere Walze 4, welche bevorzugt aus platiniertem Titan besteht, wird vom Wasserbad 2 vollständig überflutet, während die als Kathode wirkende obere Walze 5, die vorteilhafterweise aus korrosionsbeständigem Stahl besteht, nur im Elektrolysebereich in das Wasser eintaucht. Der zu beschichtende Feststoffelektrolyt 3, welcher als Folie vorliegt, befindet sich unter Zwischenschaltung eines Filzes 6 aus Kohlenstoff zwischen den beiden Walzen 4 und 5. Der Filz 6 ist auf der Kathodenseite angeordnet und umhüllt im vorliegenden Beispiel die Walze 5 koaxial. Er ist mit letzterer beispielsweise mittels Kunststoffkleber (Epoxyharz) fest verbunden. Die Anpresskraft ist durch einen vertikalen Pfeil F angedeutet.

Fig. 2 stellt einen halbschematischen Längsschnitt durch eine Ausführung der Vorrichtung dar. In einer rechteckförmigen Wanne 1 aus Polypropylen ist ein Rahmen 7 des Walzengerüstes eingebaut, in welchem eine als Anode dienende untere Walze 4 aus platiniertem Titan fest gelagert ist. Sie wird über einen Antriebsmotor 10 angetrieben. Eine als Kathode dienende obere Walze 5 aus rostfreiem Stahl, welche einen Filz 6 aus Kohlenstoff als fest mit Kunstharz aufgeklebte Ummantelung besitzt, ist vertikal verschiebbar in isolierten Lagern 8 gelagert, welche sich ihrerseits über Federn 9 auf dem Rahmen 7 abstützen. Der Anpressdruck der Walze 5 kann durch Wahl der Federvorspannung, welche über die Befestigungsschrauben eingestellt werden kann, den

jeweiligen Verhältnissen optimal angepasst werden. Die Federkraft ist durch vertikal nach unten gerichtete Pfeile F angedeutet. Die Walzen 4, 5 sind mit Stromzuführungen 11, 12 versehen. 3 stellt den Querschnitt des zu beschichtenden Feststoffelektrolyten in Form einer Folie dar. Das Niveau des Wasserbades 2 (destilliertes bzw. vollentsalztes Wasser) ist nicht wesentlich. Das Wasser kann die obere Walze teilweise oder ganz bedecken. Die Apparatur ist nicht masstäblich gezeichnet. Insbesondere kann die Walzenbreite im Verhältnis zur Darstellung ein Vielfaches betragen und richtet sich nach der Breite der zu beschichtenden Folie.

Fig. 3 zeigt einen schematischen Querschnitt durch eine andere Ausführung der Vorrichtung. Die Wanne 1, das Wasserbad 2, der als Folie vorliegende Feststoffelektrolyt 3 sowie die als Anode (positiver Pol) dienende untere Walze 4 entsprechen weitgehend der Anordnung gemäss Fig. 1. Die obere, als Kathode wirkende Walze 5 trägt jedoch keine Ummantelung, sondern der Filz 6 aus Kohlenstoff wird lediglich lose zwischen Feststoffelektrolyt 3 und Walze 5 kathodenseitig hineingelegt und im Bereich der Walzen planparallel zum Feststoffelektrolyten 3 geführt. Diese Anordnung erlaubt ein rasches Auswechseln des Filzes 6, falls die Umstände es erfordern (andere Dimensionen, z.B. Dicke, physikalisch-chemische Beschaffenheit, Abnutzung etc.).

Die Erfindung ist nicht auf die in den Figuren dargestellten Ausführungen beschränkt. Das Prinzip der Walzen lässt sich auch durch andere Anordnungen verwirklichen. Beispielsweise können die Walzen auch vertikalachsig oder schief (unter einem Winkel zur Horizontalen) angeordnet sein.

Verfahrensbeispiel:

Siehe Fig. 1 und Fig. 2.

Eine getrocknete Folie aus Feststoffelektrolyt 1 (Basis: perfluorierte Sulfosäure: Handelsname "Nafion" von DuPont de Nemours) mit einer quadratischen Fläche von 250 mm Seitenlänge und einer Dicke von 0,2 mm wurde in einer Lösung von 0,5 Gew.-% Pt $(NH_3)_2$ $(NO_2)_2$ (Diamminplatindinitrit) in destilliertem Wasser bei 90°C während 30 min imprägniert. Nach der Imprägnierung wurde die Folie aus der Lösung entfernt und mit destilliertem Wasser abgespült. Daraufhin wurde die Folie in der Vorrichtung gemäss Fig. 2 einem Elektrolyseprozess unterworfen, indem sie zwischen den Walzen 4 und 5 durchgeführt wurde. Die Abscheidung der metallischen Platinschicht auf der Kathodenseite erfolgte unter folgenden Bedingungen:

Totale Anpresskraft 2F der Federn: 220 N
Stromstärke: 30 A
Umdrehungsgeschwindigkeit der unteren Walze: 0,17/min
Entsprechende Vorschubgeschwindigkeit der Folie: 1,6 cm/min
Wasserbadtemperatur: 25°C

Nach beendetem Abscheidungsprozess wurde die Feststoffelektrolyt-Folie zwecks Entfernung des nicht umgesetzten Platinkomplexsalzes in 1 N Salzsäure ausgekocht. Die Belegungsdichte der abgeschiedenen Platinschicht betrug ca. 0,5 mg/cm^2.

Selbstverständlich ist das Verfahren nicht auf das vorgenannte Beispiel beschränkt. Grundsätzlich können alle katalytisch aktiven Metalle aus geeigneten Salzlösungen auf diese Art und Weise kontinuierlich auf der Oberfläche eines Feststoffelektrolyten abgeschieden werden. Dabei kann als Variante auch das mit der Vorrichtung gemäss Fig. 3

erzielbare Verfahren zur Anwendung kommen.

Durch das erfindungsgemässe Verfahren und die erfindungsgemässe Vorrichtung wird die kontinuierliche und grossflächige Beschichtung von Feststoffelektrolyten mit katalytisch aktiven Metallen, insbesondere Edelmetallen ermöglicht, wobei fest haftende Oberflächenschichten grosser Gleichmässigkeit erhalten werden.

Bezeichnungsliste

1	Wanne
2	Wasserbad
3	Feststoffelektrolyt (Folie)
4	Untere Walze (Anode)
5	Obere Walze (Kathode)
6	Filz aus Kohlenstoff
7	Rahmen des Walzengerüstes
8	Isoliertes Lager der oberen Walze
9	Feder
10	Antriebsmotor
11	Stromzuführung zur unteren Walze (positiver Pol)
12	Stromzuführung zur oberen Walze (negativer Pol)

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur kontinuierlichen Beschichtung eines Feststoffelektrolyten (3) mit einem katalytisch aktiven Metall, wobei der als Folie vorliegende Feststoffelektrolyt (3) getrocknet, in einer das Metall als Salz enthaltenden Lösung behandelt, daraufhin in destilliertem Wasser gespült und schliesslich einem Elektrolysevorgang in einer mit destilliertem Wasser konstanter Temperatur gespeisten und unter konstanter Stromdichte stehenden Zelle unterworfen wird, dadurch gekennzeichnet, dass der Feststoffelektrolyt (3) in einem Wasserbad (2) zwischen zwei als Elektroden ausgebildeten Walzen (4, 5) unter Zwischenschaltung eines Filzes (6) aus Kohlenstoff auf der Kathodenseite durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Filz (6) aus Kohlenstoff mit der als Kathode ausgebildeten Walze (5) eine koaxiale Einheit bildet und mit ihr synchron rotiert.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Filz (6) aus Kohlenstoff in losem Zustand vorliegt und im Bereich der Walzen (4, 5) planparallel mit dem Feststoffelektrolyten (3) auf der Kathodenseite zwischen den Walzen (4, 5) durchgeführt wird.

4. Vorrichtung zur kontinuierlichen Beschichtung eines Feststoffelektrolyten (3) mit einem katalytisch aktiven Metall, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus einer ein Wasserbad (2) bestehend aus destilliertem Wasser enthaltenden Wanne (1), einer als Anode dienenden Walze (4), einer als Kathode dienenden Walze (5) und einem auf der Kathodenseite angeordneten Filz (6) aus Kohlen-

stoff besteht.

5. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Filz (6) aus Kohlenstoff die Walze (5) koaxial umschliesst und mit ihr mittels Kunstharz fest verbunden ist.

6. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Filz (6) aus Kohlenstoff in losem Zustand vorliegt und im Bereich der Walzen (4, 5) zum Feststoffelektrolyten (3) eine planparallele Lage einnimmt.

7. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die als Anode dienende Walze (4) unten angeordnet ist und vom Wasserbad (2) vollständig überflutet ist, während die als Kathode dienende Walze (5) oben angeordnet ist und teilweise oder vollständig in das Wasserbad (2) eintaucht.

8. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die untere Walze (4) aus platiniertem Titan und die obere Walze (5) aus korrosionsbeständigem Stahl besteht.

9. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Wanne (1) aus Polypropylen besteht, rechteckige Form aufweist und dass sich in ihrem Innern ein rechteckiger Rahmen (7) des Walzengerüstes befindet, in welchem eine untere Walze (4) fest gelagert und von einem Antriebsmotor (10) getrieben ist, und dass eine vertikal bewegliche obere Walze (5), welche über isolierte Lager (8) und einstellbare Federn (9) im Rahmen (7) angeordnet ist, sowie Stromzuführungen (11, 12) vorgesehen sind.

FIG.1

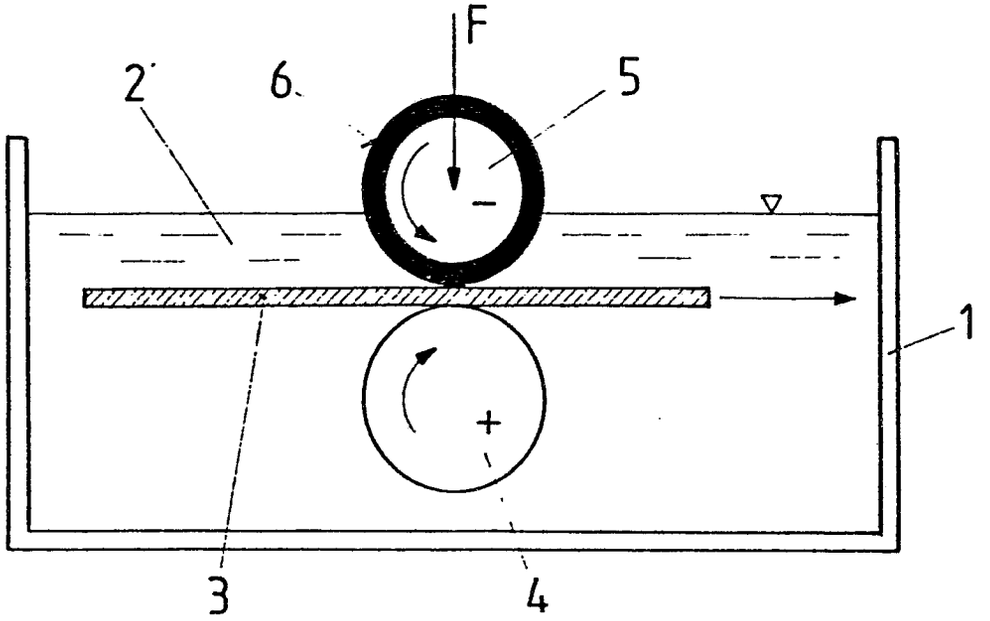
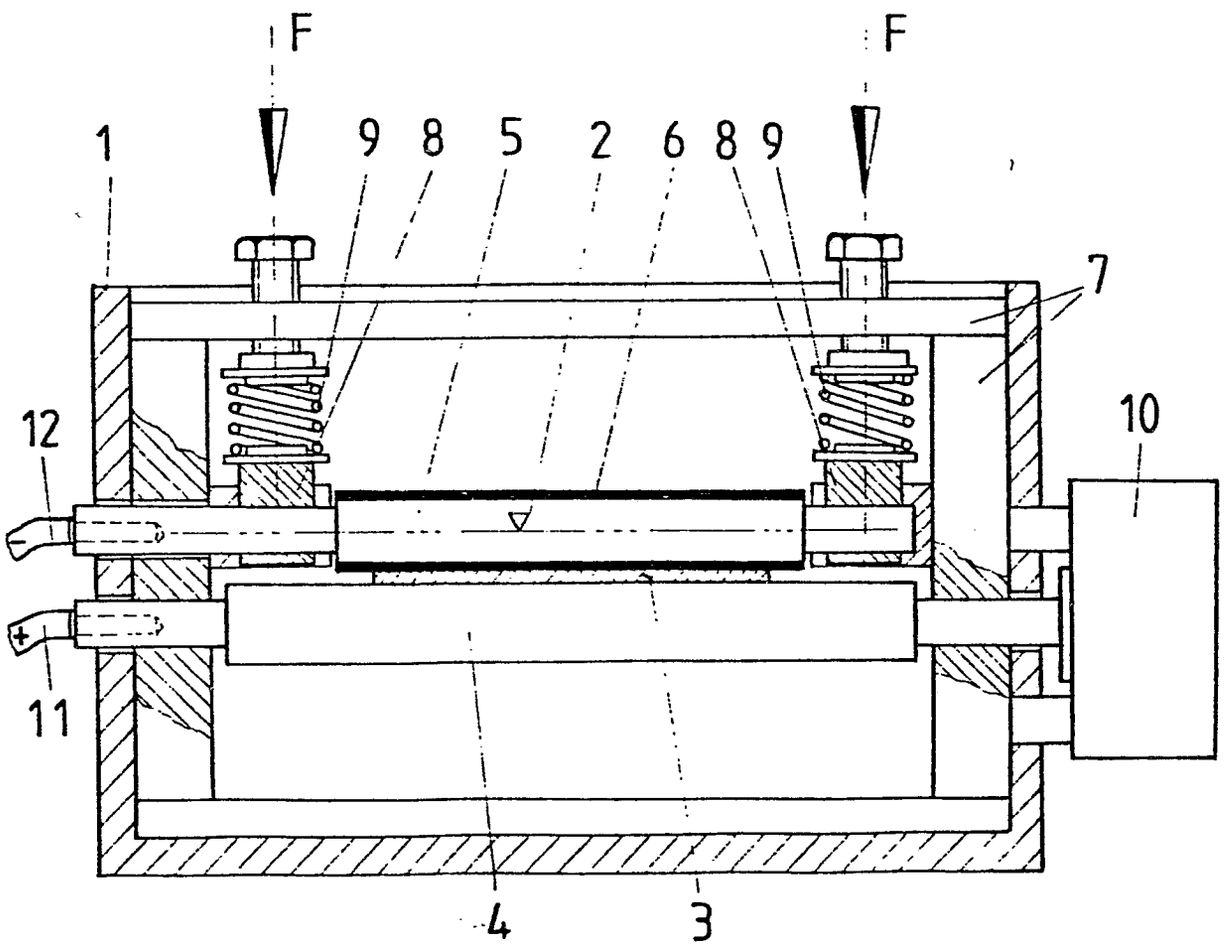


FIG.2



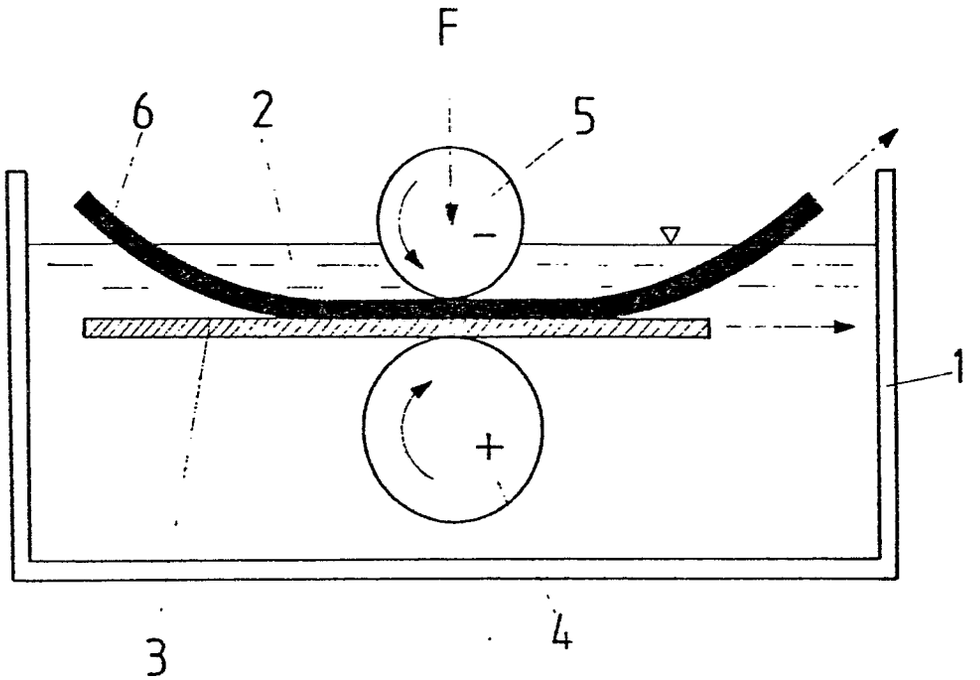


FIG.3

0048505
Nummer der Anmeldung
EP 81 20 0856

Europäisches Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch
A/D	DE - A - 2 821 271 (BBC)	
A	DE - A - 2 647 108 (FELTEN & GUILLEAUME CARLSWERK AG)	
A	FR - A - 2 438 692 (SUMITOMO)	

KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int Cl.³)

C 25 D 5/56
7/06

RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int Cl.³)

C 25 D 5/00
5/54
5/56
7/06

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE

X: von besonderer Bedeutung
A: technologischer Hintergrund
O: nichtschriftliche Offenbarung
P: Zwischenliteratur
T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze
E kollidierende Anmeldung
D: in der Anmeldung angeführtes Dokument
L: aus andern Gründen angeführtes Dokument
&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

Der vorliegende Recherchenbericht wurde fur alle Patentansprüche erstellt.

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag	23.11.1981	V. LEEUWEN