



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201213616 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100120980

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 16 日

(51)Int. Cl. : **C25B11/08 (2006.01)**
H01M4/90 (2006.01)

C25B1/34 (2006.01)

(30)優先權：2010/06/17 德國

10 2010 030 203.1

(71)申請人：拜耳材料科學股份有限公司 (德國) BAYER MATERIALSCIENCE AG (DE)
德國

(72)發明人：布蘭 安卓斯 BULAN, ANDREAS (DE)；金楚普 約爾根 KINTRUP, JUERGEN
(DE)；偉柏 瑞納 WEBER, RAINER (DE)

(74)代理人：黃慶源；陳彥希

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：0 共 31 頁

(54)名稱

氣體擴散電極及其製造方法

GAS DIFFUSION ELECTRODE AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(57)摘要

本發明涉及氣體擴散電極和生產它的方法，該氣體擴散電極包括導電性載體，和以電化學活性催化劑和疏水性材料為基礎的多孔塗層。其中該電極具有面對含氧氣體的第一側和面對鹼性電解質的第二側。其中催化劑包括貴金屬作為催化活性組分，其中疏水性材料包括疏水性聚合物，和其中包含催化劑的塗層具有 $10\text{-}500\text{ mm}^3/\text{g}$ 的孔隙容積，和在 $100\text{-}10,000\text{ nm}$ 範圍的孔隙直徑。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201213616 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100120980

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 16 日

(51)Int. Cl. : **C25B11/08 (2006.01)**
H01M4/90 (2006.01)

C25B1/34 (2006.01)

(30)優先權：2010/06/17 德國

10 2010 030 203.1

(71)申請人：拜耳材料科學股份有限公司 (德國) BAYER MATERIALSCIENCE AG (DE)
德國

(72)發明人：布蘭 安卓斯 BULAN, ANDREAS (DE)；金楚普 約爾根 KINTRUP, JUERGEN
(DE)；偉柏 瑞納 WEBER, RAINER (DE)

(74)代理人：黃慶源；陳彥希

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：0 共 31 頁

(54)名稱

氣體擴散電極及其製造方法

GAS DIFFUSION ELECTRODE AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(57)摘要

本發明涉及氣體擴散電極和生產它的方法，該氣體擴散電極包括導電性載體，和以電化學活性催化劑和疏水性材料為基礎的多孔塗層。其中該電極具有面對含氧氣體的第一側和面對鹼性電解質的第二側。其中催化劑包括貴金屬作為催化活性組分，其中疏水性材料包括疏水性聚合物，和其中包含催化劑的塗層具有 10-500 mm³/g 的孔隙容積，和在 100-10,000 nm 範圍的孔隙直徑。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本申請要求了 2010 年 6 月 17 日遞交的德國專利申請 No. 10 2010 030 203.1 的權益，該文件對於所有使用之目的的全部內容以通過引用結合進來。

本發明涉及氣體擴散電極，尤其涉及用於在鹼性條件下氧的還原的耗氧電極，尤其適合用於氯鹼電解，具有新的特定的催化劑形態，以及涉及電解裝置。本發明進一步涉及耗氧電極的生產方法和涉及它在氯鹼電解或燃料電池技術中的使用。

本發明是從本身已知的耗氧電極出發，這些電極構造為氣體擴散電極並且典型地包括導電性載體和氣體擴散層和催化活性組分。

【先前技術】

耗氧電極，下面稱作 OCE，是氣體擴散電極的一種形式。氣體擴散電極是這樣的電極，其中三種狀態的物質—固體、液體和氣態物質—彼此接觸，並且固體的導電性催化劑催化在液相和氣相之間的電化學反應。固體催化劑典型地壓製成多孔膜，典型地具有超過 200 μm 的厚度。

關於耗氧電極在工業規模的電解槽中的操作的各種建議原則上是現有技術中已知的。基本思想是用耗氧電極(陰極)替代該電解(例如在氯鹼電解)的氫氣放出陰

極。可能的電解槽設計和技術方案的概述能夠在 Moussallem 等的出版物 “Chlor-Alkali Electrolysis with Oxygen Depolarized Cathodes: History, Present Status and Future Prospects” , J. Appl. Electrochem. 38 (2008) 1177-1194 中見到。

耗氧電極—下面也簡稱 OCE—必須滿足一系列的基本要求以便可用於工業電解槽中。例如，所使用的催化劑和全部其他材料在典型 80-90°C 的溫度下對於約 32wt% 氫氧化鈉溶液和對於純氧必須是化學穩定的。類似地，需要高度的機械穩定性，以使得該電極能夠在具有典型大於 2m² 面積的尺寸的電解槽(工業規模)中被安裝和操作。其他性能是：電催化劑的高導電性，低層厚度，高的內表面積和高的電化學活性。氣體和電解質的傳導用的合適的疏水性和親水性孔隙和相應的孔隙結構同樣是需要的，正是該不透過性(imperviosity)使得氣體和液體空間保持彼此分開。長時間穩定性和低生產成本是對於工業上可使用的耗氧電極的進一步特殊要求。

關於在氯鹼電解中 OCE 技術的利用的進一步研究方向是零-縫隙技術。在這種情況下，OCE 與離子交換膜直接接觸，它在電解槽中分開陽極空間和陰極空間。這裏沒有留出供氫氧化鈉溶液的縫隙。這一排列典型地也用於燃料電池技術中。這裏的缺點是所形成的氫氧化鈉溶液需要穿過 OCE 到達氣體側，和然後向下流在 OCE 上。在這一過程中，必須要求在 OCE 中的孔隙沒

有被氫氧化鈉溶液引起任何阻塞或在孔隙中沒有氫氧化鈉溶液的結晶。已經發現的是，非常高的氫氧化鈉溶液濃度也會在其中出現，在這種情況下離子交換膜對於這些高濃度不具有長時間穩定性(Lipp 等, J. Appl. Electrochem. 35 (2005)1015 - Los Alamos National Laboratory “Peroxide formation during chlor-alkali electrolysis with carbon-based ODC”)。

氣體擴散電極的操作用的重要的必要條件是液相和氣相同時存在於電極的孔隙體系中。由楊-拉普拉斯方程(Young-Laplace equation)揭示了如何實現這一點：

$$p = \frac{2\sigma \cos \theta}{r}$$

氣體壓力 p 因此通過孔隙半徑 r ，液體的表面張力 σ 和潤濕角 θ 來與孔隙體系中的液體關聯。然而，該方程式應該僅僅理解為供參考，因為太多的參數是未知的或難於確定：

- 對於表面張力，需要考慮固體和液體的表面張力的差異。催化劑例如披鉑碳或銀的表面張力，然而，是勉強可測量的。

- 潤濕角能夠在平整的表面上測定。相反，單個孔隙不能檢驗，因為在這種情況下將測定整個電極的孔隙體系。

- 該潤濕角在電場和溫度的影響下也發生變化；在

電極內也不能測量。

為了在 OCE 中產生氣體和液體空間，需要產生具有不同的孔隙半徑或不同表面張力的孔隙。除該濕潤性之外，該 OCE 必須具有良好的導電性，以便電子能夠以最低的歐姆電阻被傳輸。

在有限縫隙排列中的氣鹼電解中，例如，OCE 將電解質空間與氣體空間分開。在這種情況下，如上該，氣體必須不從氣體空間通入到電解質空間中，電解質不從電解質空間通入到氣體空間。在工業的電解槽中，耗氧陰極應該承受在工業電解槽的底部存在的流體靜壓力，例如 170 毫巴。因為氣體擴散電極具有孔隙體系，少量的液體總是通入到氣體空間中，和氣體通入到液體空間中。該量取決於電解槽的槽的構造。OCE 應該在氣體空間與液體空間之間的在 10-60 毫巴範圍內的壓差下是不能透過的。這裏“不能透過的”是指用肉眼不能觀察到氣泡進入到電解質空間中。“液體-不能透過的”意指，不超過 $10 \text{ g}/(\text{h} * \text{cm}^2)$ 的液體量穿過 OCE (其中 g 表示液體的量，h 表示一個小時和 cm^2 表示幾何電極表面積)。然而，當太多的液體穿過 OCE 時，它能夠僅僅向下流在面向氣體側的那一側上。在這種情況下，能夠形成液體膜，它阻礙氣體進入到 OCE 並且因此對於 OCE 的性能具有極端不利影響(氧供應不足)。當太多的氣體進入電解質空間時，必須能將氣泡從電解質空間中引出。在各情況下，氣泡遮蔽電極面積和膜面積的一部

分，這導致電流密度位移和因此，在電解槽的靜電操作中，導致電流密度的局部提高和導致在電解槽上槽電壓的不希望有的提高。

另一可能性是使用燒結電極的方案。在這種情況下，例如可能在 OCE 的不同層中使用三種不同的顆粒尺寸。例如，由細粒材料組成的頂層，不同級分的工作層，和粗糙材料的氣體傳導層(DE 1219553)。

這些電極的缺點是電極是比較厚的和重的一典型的厚度是約 2 mm. 各個層必須是非常薄的並且無缺陷。這一類型的電極的金屬的成本是較高的，並且不可能在連續性生產過程中生產電極。

這一類型的氣體擴散電極的其他缺點是它們對於壓力變化是非常敏感的並且不能用於例如工業電解槽中，因為，由於構造高度，在電解槽的底部電解質在這裏具有高的靜壓力，該壓力作用於氣體擴散電極和因此充溢孔隙體系。

此類電極是通過散射施加和後續的燒結或熱壓來生產的。為了生產多層電極，細粒材料因此首先散佈到範本中，然後光滑化。隨後，其他材料以彼此疊加的多層方式施加和然後壓制。該生產不僅僅易於出錯而且費時和難以自動化。

EP797265(Degussa)描述氣體擴散電極和氣體擴散電極的生產方法，其導致在電極層中的雙模態孔隙分佈。在這種情況下，催化劑用質子傳導性離聚物進行分

散。電極的總孔隙度是 40—75% 並且由具有至多 500 nm 平均直徑的小孔隙和具有 1000—2000 nm 的平均直徑的大孔隙組成。在將塗層分散體噴塗到熱膜上之後，隨著溶劑蒸發而形成小的孔隙。當預先添加的孔隙形成劑分解或浸出時，形成大的孔隙。孔隙的平均直徑能夠因此受到所使用的孔隙形成劑的粒度所影響。雙模態孔隙分佈旨在用於導致在電極層中質量轉移的改進。穿過該大孔，反應氣體能夠快速地深入到電極層中，所形成的反應水能夠被除去。小的孔隙然後開始在離子傳導性聚合物中的運輸，運輸得和該催化劑顆粒一樣遠。這裏覆蓋的距離僅僅是短的，並且在小的孔隙中減緩的運輸不會顯著地損害電極的性能。在常規塗層上在電極層中的運輸上的明顯改進是僅僅在超過 40% 的總孔隙度下才觀察到。隨著提高孔隙度，電催化劑與反應介質一起的供應會增加。然而，隨著提高孔隙度，在塗層中可利用的電催化劑的量和離聚物的量會下降。因此，隨著提高孔隙度，催化劑對離聚物的附著性以及塗層的離子傳導率變得惡化，因此在高於 75% 的孔隙度下電極層的性能資料再次劣化。

這適用於其中電催化劑分散在質子傳導性聚合物中的燃料電池電極。

文件 US-A-6503655 描述了具有 10—10000 nm 的孔隙直徑、用於 PEM 燃料電池中的具有光滑表面的疏水性氣體擴散電極。電極對於氮氣的滲透性應該是在標準

壓力下 $>10^{-6}$ m²/s，優選 $>10^{-5}$ m²/s。為此目的，最大的孔隙應該具有超過 100 nm 的直徑；該直徑應該優選是 500-10000 nm。同樣重要的是電極的疏水性。這也會防止在氫氣和氧氣之間的電化學反應中所形成的水聚集在孔隙中並且封閉這些孔隙。為了符合所提到的要求，改性的碳紙用於氣體擴散電極中，即表面密度已用炭黑或石墨提高的碳紙。然而，這些材料在表面平滑度和孔隙大小方面是不適當的。美國 6503655 對於孔隙容積或孔隙度沒有任何陳述。

【發明內容】

本發明的實施方案是氣體擴散電極，它包括導電性載體，和以電化學活性催化劑和疏水性材料為基礎的多孔塗層。該電極具有面對含氧氣體的第一側和面對鹼性電解質的第二側。催化劑包括貴金屬作為催化活性組分。疏水性材料包括疏水性聚合物。包含催化劑的塗層具有 10-500 mm³/g 的孔隙容積，和在 100-10,000 nm 範圍的孔隙直徑。

本發明的另一個實施方案是以上氣體擴散電極，其中該貴金屬是銀或鉑。

本發明的另一個實施方案是以上氣體擴散電極，其中包含催化劑的塗層具有 50—200 mm³/g 的孔隙容積，

本發明的另一個實施方案是以上氣體擴散電極，其中包含催化劑的塗層具有 600—6,000 nm 的孔隙直徑。

本發明的另一個實施方案是以上氣體擴散電極，其中塗層具有單模態孔隙分佈。

本發明的另一個實施方案是以上氣體擴散電極，其中包含催化劑的塗層具有 10—70% 的孔隙度。

本發明的另一個實施方案是以上氣體擴散電極，其中包含催化劑的塗層具有 20—60% 的孔隙度。

本發明的另一個實施方案是以上氣體擴散電極，其中包含催化劑的塗層具有 20—1,000 μm 的厚度。

本發明的另一個實施方案是以上氣體擴散電極，其中包含催化劑的塗層具有 200—600 μm 的厚度。

本發明的另一個實施方案是以上氣體擴散電極，其中疏水性組分包括疏水性聚合物。

本發明的另一個實施方案是以上氣體擴散電極，其中疏水性聚合物包括氟取代的聚合物。

本發明的另一個實施方案是以上氣體擴散電極，其中疏水性聚合物包括聚四氟乙烯(PTFE)。

本發明的另一個實施方案是以上氣體擴散電極，其中該電極具有在 5 mg/cm^2 - 300 mg/cm^2 範圍內的催化活性組分的總負載量。

本發明的另一個實施方案是以上氣體擴散電極，其中該電極具有在 10 mg/cm^2 - 250 mg/cm^2 範圍內的催化活性組分的總負載量。

本發明的另一個實施方案是以上氣體擴散電極，其中該載體是以鎳，銀或它們的混合物為基礎的。

本發明的另一個實施方案是以上氣體擴散電極，其中該載體所呈現的形式選自於網眼織物，編織織物，針織織物，無紡織物，膨脹金屬，或泡沫體。

本發明的另一個實施方案是以上氣體擴散電極，其中該載體呈現編織織物的形式。

本發明的又一個實施方案是包括以上氣體擴散電極作為耗氧陰極的氯鹼電解裝置。

本發明的又一個實施方案是包括以上氣體擴散電極的金屬/空氣蓄電池。

本發明的又一個實施方案是包括以上氣體擴散電極的燃料電池。

【實施方式】

本發明的目的是提供用於在鹼性條件下的氧還原，例如用於氯鹼電解，中的耗氧電極，它克服以上缺點並且使得在氯鹼電解中有較低的操作電壓。

本發明—借助於它來實現上述目的—提供用於在含水的鹼性介質中的氧還原的氣體擴散電極，該氣體擴散電極至少包括載體(它尤其是導電性的)和以電化學活性催化劑和疏水性材料為基礎的多孔塗層，該電極具有面對含氧氣體的側和面對鹼性電解質的側，特徵在於該催化劑包括作為催化活性組分的貴金屬(尤其銀或鉑，優選銀)，疏水性材料包括疏水性聚合物，包含催化劑的塗層具有 $10-500 \text{ mm}^3/\text{g}$ ，優選 $20-300 \text{ mm}^3/\text{g}$ ，更優選

50-200 mm³/g 的孔隙容積，和在 100-10 000 nm，優選 200-8000 nm，更優選 600-6000 nm 範圍內的孔隙直徑。

令人吃驚地發現，除塗層的部分親水性和部分疏水性之外，氣體擴散電極的孔隙度，和尤其是孔隙直徑與孔隙容積的結合，對於氣體擴散電極的性能是關鍵的。

優選的是新型氣體擴散電極的如下設計，它的特徵在於塗層具有單峰型孔隙分佈。

進一步優選的是如下氣體擴散電極，其中催化活性塗層的孔隙度是 10-70%，優選 20-60%。

催化活性塗層的厚度優選是 20 - 1000μm，更優選 100 - 800μm，最優選 200 -600μm。

進一步優選的是新型氣體擴散電極的如下設計，其中疏水性組分包括疏水性聚合物，優選氟取代的聚合物，更優選聚四氟乙烯(PTFE)。

氣體擴散電極的進一步優選實施方案特徵在於，電極具有在 5 mg/cm²-300 mg/cm² 範圍內，優選在 10 mg/cm²-250 mg/cm² 範圍內的催化活性組分的總負載量。

該新型氣體擴散電極優選具有由選自於銀、鎳、有塗層的鎳(例如銀塗覆的鎳)、塑膠、銅鎳合金或有塗層的銅鎳合金(例如鍍銀的銅鎳合金)中的材料組成的載體，從它已經生產平直的紡織品結構。

該導電性載體可以原則是絲網，無紡織物，泡沫體，機織織物，編織條帶，膨脹金屬。該載體優選由金

屬(更優選鎳、銀或鍍銀的鎳)所組成。該載體可具有一個或多個層。多層載體可以由一個排列在另一個之上的兩個或更多個絲網，無紡織物，泡沫體，機織織物，編織條帶或膨脹金屬形成。該絲網，無紡織物，泡沫體，機織織物，編織條帶，膨脹金屬可以是不同的。例如，它們可以具有不同的厚度或不同的孔隙度或具有不同的網眼尺寸。兩個或更多個絲網，無紡織物，泡沫體，機織織物，編織條帶，膨脹金屬可以彼此結合，例如通過燒結或焊接。優選的是使用具有 0.04-0.4 mm 的絲直徑和 0.2-1.2 mm 的網眼尺寸的鎳絲網。

氣體擴散電極的載體優選是以鎳，銀或鎳和銀的結合為基礎。

也優選的是如下形式的氣體擴散電極，其中載體呈現絲網、編織物、針織織物或無紡織物，膨脹金屬或泡沫體的形式，優選呈現編織織物的形式。

原則上，不同形式的 NaCl-OCE 電解能夠通過引入 OCE 的方式和這如何設定在離子交換膜和 OCE 之間的距離來區分。許多電解槽設計允許在離子交換膜與 OCE 之間的縫隙，已知為有限縫隙排列。該縫隙可以是 1-3 mm；氫氧化鈉溶液流過該縫隙。在電極的直立排列中，該流動可以是從頂部向下流動(降膜槽原理；參見例如 WO 2001/057290A2)，或從底部向上流動(氣窩原理；參見例如 DE 4444114A2)。

本發明的特殊實施方案是聚合物粘結電極，在這種

情況下氣體擴散電極同時裝有親水性區域和疏水性區域。這些氣體擴散電極是化學上非常穩定的，特別當使用 PTFE(聚四氟乙烯)時。

具有高 PTFE 含量的區域是疏水性的；沒有電解質能穿透這裏，但是它能夠在具有低 PTFE 含量或沒有 PTFE 的部位穿透。在這種情況下催化劑本身必須是親水性的。

此類 PTFE-催化劑混合物原則上例如通過水、PTFE 和催化劑的分散體的使用來生產。為了 PTFE 顆粒在水溶液中的穩定化，尤其添加乳化劑，優選的是將增稠劑用於分散體的加工。該濕生產方法的替代方案是通過乾混合法從 PTFE 粉末和催化劑粉末生產。

本發明的 OCE 能夠如上該通過濕方法或分散方法和乾方法來生產。特別優選的是乾生產方法。

分散方法主要為具有聚合物電解質的電極而選擇—例如，成功地被引入在 PEM(聚合物-電解質-膜)燃料電池或 HCl-OCE 膜電解法(WO2002/18675)。

對於 OCE 用於液體電解質中的情況，乾方法得到更合適的 OCE。在濕或分散方法中，通過蒸發水和在 340°C 下燒結 PTFE，有可能省去值得注意的機械壓制。這些電極典型地具有非常開放的孔隙。然而，另一方面，不正確的乾燥條件能夠快速地在電極中產生裂紋，液體電解質能夠穿過裂紋。因此，對於具有液體電解質的應用如鋅-空氣蓄電池或鹼性燃料電池而言，乾方法

已經建立起來了。

在乾方法中，催化劑與聚合物組分(優選 PTFE)強力混合。該粉末混合物能夠通過壓制來成形，優選利用輥方法來壓縮，得到膜狀結構，後者隨後施加於載體上(參見，例如 DE 3710168 A2；EP 144002 A2)。同樣可使用的優選的替代方案由 DE 102005023615 A2 描述；在這種情況下，粉末混合物分散到載體上並且與載體一起被壓縮。

在乾方法中，在特別優選的實施方案中，該電極是從由銀和/或銀的氧化物和 PTFE 組成的粉末混合物生產的。同樣能使用摻雜的銀和/或其氧化物、或銀和/或其氧化物與銀的混合物，和 PTFE 的混合物。該催化劑和 PTFE 例如在描述於 US 6838408 中的乾混合方法中進行處理，粉末被壓縮成片。

該片隨後與機械載體(mechanical carrier)一起被壓縮。片形成方法以及片和載體的壓制能夠例如通過輥方法來進行。壓制力影響到 OCE 的孔隙直徑和孔隙度及其它性能。孔隙直徑和該孔隙度影響 OCE 的性能。

可替換地，本發明的 OCE 能夠根據 DE 10148599 通過將催化劑粉末混合物直接施加於載體上來生產。

在這種情況下，粉末混合物至少由催化劑和粘結劑組成。所使用的催化劑是金屬，金屬化合物，非金屬化合物，或金屬、金屬化合物或非金屬化合物的混合物。該催化劑優選包括銀，銀(I)氧化物，銀(II)氧化物或它

們的混合物。該粘結劑優選是疏水性聚合物，更優選聚四氟乙烯(PTFE)。特別優選的是使用粉末混合物，後者由 70 - 99.5wt%的銀(I)氧化物，0-15wt%的銀金屬粉末和 0.5-17wt%的 PTFE 組成。所使用的粉末混合物也可以是從例如 DE 101 30 441 A 中獲知的混合物。在這種情況下，該催化劑的生產方式使得催化劑存在於 PTFE 顆粒的表面上。

該粉末混合物可以包括附加的其他組分，例如包含鎳金屬粉末、Raney 鎳粉末、Raney 銀粉或它們的混合物的填料。包含催化劑和粘結劑的粉末混合物，在施加於載體上和與載體一起壓縮之後，形成了 OCE 的電化學活性層。

在特別優選的實施方案中，通過將催化劑粉末和粘結劑粉末和任選的其他組分進行混合來生產該粉末混合物。該混合優選在具有快速旋轉的混合元件例如輪葉的混合器中進行。為了粉末混合物的組分的混合，混合元件優選在 10-30 m/s 的速度下，或在 4000-8000 rpm 的轉速下旋轉。當催化劑，例如銀(I)氧化物，與作為粘結劑的 PTFE 一起在該種混合器中混合時，該 PTFE 被拉伸形成螺紋狀結構並且以這種方式用作催化劑的粘結劑。在混合之後，粉末混合物優選進行篩分。該篩分優選用裝有具有 0.04 - 2 mm 的網眼尺寸的絲網或類似物的篩分裝置來進行。

在具有旋轉的混合元件的混合器中的混合將能量

引入到粉末混合物中，它大大地加熱該粉末混合物。對於粉末的過熱情況，觀察到 OCE 性能的劣化，因此在混合操作中的溫度優選是 35-80°C。這能夠通過在混合過程中的冷卻來進行，例如通過冷卻劑例如液氮或其他惰性吸熱物質的添加來進行。溫度控制的進一步方式可以是中斷混合以便讓粉末混合物冷卻，或選擇合適的混合設備或改變在該混合器中的填充量(fill level)。

該粉末混合物能夠被施加於導電性載體上，例如通過分散。該粉末混合物能夠被分散到該載體上，例如，借助於篩網。特別有利地，框架形範本放置到該載體上，該範本優選進行選擇以使得它僅僅包圍該載體。可替換地，所選擇的範本也可以小於載體的面積。在這種情況下，在粉末混合物的分散和與載體一起壓制之後，載體的未塗覆的邊緣保持不含電化學活性塗層。範本的厚度能夠根據待施加於載體上的粉末混合物的量來進行選擇。範本填充粉末混合物。過量的粉末能夠利用撇渣器被除去。範本然後被取出。

在下一步中，在特別優選的實施方案中，該粉末混合物與載體一起壓制。該壓制能夠尤其利用輓來進行。優選的是使用輓對。然而，也能夠在基本上平直的基材上使用一個輓，在這種情況下輓或基材發生運動。另外，壓制能夠通過壓縮模具(compression die)來進行。該壓縮力尤其是 0.01 - 7 kN/cm。

本發明的 OCE 可以原則上具有單層或多層結構。

為了生產多層 OCE，具有不同組成和不同性能的粉末混合物是一層層施加於載體上。不同粉末混合物的各層優選不是各自與載體一起壓縮，而是首先接連地施加然後在一個步驟中與載體一起壓縮。例如，能夠施加一層的粉末混合物，它具有更高含量的粘結劑，尤其更高含量的 PTFE，與電化學活性層相比。具有 6-100% 的高 PTFE 含量的這樣的層能夠用作氣體擴散層。

可替換地或此外，PTFE 的氣體擴散層也可以施加。具有高 PTFE 含量的層能夠例如作為最低層直接施加於該載體上。能夠施加具有不同組成的其他層，以生產氣體擴散電極。對於多層 OCE 而言，能夠以控制的方式來建立所需要的物理和/或化學性能。這些包括該層的疏水性或親水性，導電性，氣體滲透性。例如，借助於從一層到另一個層提高或減小的性能的性能的測量值，在該性能上能夠產生梯度。

OCE 的各自層的厚度能夠通過施加於載體上的粉末混合物的量和通過在壓縮過程中的壓制力來調節。施加的粉末混合物的量能夠例如通過範本的厚度來調節，該範本被放置在載體上以便將粉末混合物分散到載體上。根據 DE 10148599 的方法，從粉末混合物生產片。在這種情況下，該片的厚度或密度能夠彼此獨立地設定，因為輥參數如輥直徑、輥距離、輥材料、閉合力和周速度對於這些參數具有重要的影響。

在粉末混合物或不同粉末混合物的層與載體的壓

制中的壓縮力例如由輥壓制法用在 0.01-7 kN/cm 範圍內的線性壓制力來施加。

新型耗氧電極優選作為陰極來連接，特別在用於鹼金屬氯化物(優選氯化鈉或氯化鉀，更優選氯化鈉)的電解的電解槽中。

可替換地，該耗氧電極能夠優選作為陰極連接在燃料電池中，優選在鹼性燃料電池中。

本發明因此進一步提供了新型耗氧電極用於在鹼性電解質(例如氫氧化鈉溶液)存在下氧的還原的用途，尤其用於鹼性燃料電池，用於飲用水處理中，例如用於次氯酸鈉(作為漂白液)的生產，或用於氯鹼電解中，尤其用於 LiCl、KCl 或 NaCl 的電解，或用作金屬/空氣蓄電池中的電極。

新型 OCE 更優選用於氯鹼電解中並且這裏尤其用於氯化鈉(NaCl)電解中。

本發明進一步提供電解裝置，尤其用於氯鹼電解，它包括本發明的新型氣體擴散電極作為耗氧陰極。

用於本發明的說明書中的各個術語在下面詳細解釋：

Hg 孔隙率測定法

為了測定孔隙率測定法和孔隙直徑的孔隙分析是通過滲汞孔隙率測定法來進行的。所使用的測量儀器是從 Quantachrome, Poremaster 60 獲得的，利用它能分析 3 nm 到 950 μ m 的孔隙。

滲汞孔隙率測定法的主要優點是可檢測的大孔隙範圍。該方法用作氣體吸附的反向過程：作為非潤濕液體的汞受迫進入到孔隙中，大的孔隙首先被填充和較小的孔隙僅僅在高壓下被填充。壓力和孔隙半徑的依賴性在傳統上通過沃什伯恩(Washburn)方程來描述。通常所說的侵入和退出曲線(intrusion and extrusion curves)用來計算孔隙尺寸分佈。進一步資訊、表面面積或堆積密度能夠另外通過該試驗方法來獲得。

孔隙度

在 OCE 中固體體積與空的體積的比率。汞測比重法用來測定 OCE 的表觀密度(單元： g/cm^3)。汞孔隙率測定法得到穿透的汞的體積(單位： g/cm^3)，這對應於所使用樣品的孔隙容積。表觀密度和穿透的 Hg 體積可用於計算該孔隙度。

孔隙度=穿透的 Hg 體積/表觀密度

當報導計算的孔隙度時，它是所添加的各組分的體積之和與空體積的比率，後者能夠從 OCE 的密度計算。

孔隙分佈

各種孔隙分佈是可能的；本發明的 OCE 對於單峰型孔隙分佈是值得注意的。“單峰型”在這裏是指，孔隙直徑具有一個最大值；對於雙峰型分佈，將獲得兩個最

大值。

下面通過實施例來詳細解釋本發明，然而，實施例沒有構成對本發明的任何限制。

如上該的全部參考文獻對於全部有用的目的以它們的全部內容通過引用結合進來。

儘管已經給出和描述了體現本發明的某些特定結構，但是對於本領域中的那些技術人員顯而易見的是，在不脫離下面本發明構思的精神和範圍的前提下能夠對各個部分作各種改變和重排，並且本發明不限於這裏給出和描述的具體形式。

實施例

根據後面的實施例所生產的 OCE 用於氯鹼電解中。為此目的，使用實驗室用電解槽，它由陽極空間與被離子交換膜分隔開的陰極空間組成。在陽極空間中，使用濃度 200 - 210 g/l 的氯化鈉溶液，其中氯氣是在工業 DSA 塗覆的鈦電極上生產的。陰極空間利用從 DuPont, Nafion® 982 獲得的商購陽離子交換膜與陽極空間分開。在 OCE 與陽離子交換膜之間有電解質縫隙，32% 氫氧化鈉溶液迴圈泵送於其中。OCE 經由氣體空間來供應濃度大於 99.5% (按體積) 的氧氣。陽極，膜和氣體擴散電極面積各自是 100 cm²。電解質溫度是 90°C。電解的電流密度在全部實驗中是 4 kA/m²。

OCE 如下生產：3.5 kg 的由 5-7wt% 的 PTFE 粉末，

88wt%的銀(I)氧化物和 5-7wt%的銀粉(例如從 Ferro 獲得的 331)組成的粉末混合物在裝有作為混合元件的星型流化器的 Eirich R02 混合器中在 6000 rpm 的速度下進行混合，混合方式使得粉末混合物的溫度不超過 55°C。這是通過停止該混合操作和冷卻該粉末混合物來實現的。該混合三次進行 50 秒的混合時間和三次進行 60 秒的混合時間。在混合之後，粉末混合物用網眼尺寸 1.0 mm 的絲網進行篩分。篩分的粉末混合物隨後施加於導電性載體元件上。該載體元件是具有 0.14 mm 的絲厚度和 0.5 mm 的網眼尺寸的鎳絲網。該施加是借助於 2 毫米厚度的範本來進行的，該粉末用具有 1.0 mm 的網眼尺寸的絲網來施加。伸出超過範本的厚度的過量粉末利用撇渣器被除去。在範本已經取出之後，施加了粉末混合物的載體利用輓壓機用 0.45-0.55 kN/cm 的壓縮力來壓制。從輓壓機中取出氣體擴散電極。

如此生產的 OCE 在實驗室電解槽中進行電化學還原。

實施例 1 (本發明的 OCE) BBS 3533-2 乾方法

通過將 5wt%的從 Ferro 商購的銀粉(SFQED), 7wt%的從 DYNELON TF2053 商購的 PTFE 和 88wt%的從 Umicore 商購的氧化銀進行混合，然後用輓壓機在 0.46 kN/cm 的力下壓制，由乾方法來生產 OCE。該電極用於以上電解槽中並且在 4 kA/m² 下操作，槽電壓是 2.06

V。電極的平均孔隙直徑是 2096 nm，孔隙容積是 115 mm³/g。孔隙度是 50%，沒有機械載體的密度是 4.21 g/cm³，厚度是 0.48 mm。

實施例 2 (不同的孔隙容積) BBS 3543-2 乾方法

(N.B.: 比實施例 1 少 2wt% 的 PTFE 且壓制力更高)

通過將 7wt% 的從 Ferro 商購的銀粉(SFQED)、5wt% 的從 DYNEON TF2053 商購的 PTFE 和 88wt% 的從 Umicore 商購的氧化銀進行混合，然後用輥壓機在 0.50 kN/cm 的力下壓制，由乾方法來生產 OCE。該電極用於以上電解槽中並且在 4 kA/m² 下操作，槽電壓是 2.18 V。電極的平均孔隙直徑是 3042 nm，孔隙容積是 78 mm³/g。孔隙度被計算是 33.8%，沒有機械載體的密度是 4.33 g/cm³，厚度是 0.55 mm。

實施例 3 (對比實施例)

(與實施例 1 和 2 不同的銀粉的使用)

通過將 7wt% 的從 Ferro 商購的銀粉(“311”產品)，5wt% 的從 DYNEON TF2053 商購的 PTFE 和 88wt% 的從 Umicore 商購的氧化銀進行混合，然後用輥壓機在 0.48 kN/cm 的力下壓制，由乾方法來生產 OCE。該電極用於以上電解槽中並且在 4 kA/m² 下操作，槽電壓是 2.47 V。電極的平均孔隙直徑是 9515 nm，孔隙容積是 42 mm³/g。孔隙度是 17%，沒有機械載體的密度是 3.81

g/cm^3 ，厚度是 0.57 mm。

實驗/實施例	孔隙直徑	孔隙容積	孔隙度	槽電壓
	[nm]	[mm^3/g]	[%]	V @ 4kA/ m^2
實施例 1	2096	115	50	2.06
實施例 2	3042	78	36	2.18
實施例 3	9516	42	17	2.47

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100120980

※申請日：101.6.16

※IPC 分類：C25B 1/68 (2006.01)
H01M 4/34 (2006.01)
H01M 4/30 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

氣體擴散電極及其製造方法

GAS DIFFUSION ELECTRODE AND PROCESS FOR
PRODUCTION THEREOF

二、中文發明摘要：

本發明涉及氣體擴散電極和生產它的方法，該氣體擴散電極包括導電性載體，和以電化學活性催化劑和疏水性材料為基礎的多孔塗層。其中該電極具有面對含氧氣體的第一側和面對鹼性電解質的第二側。其中催化劑包括貴金屬作為催化活性組分，其中疏水性材料包括疏水性聚合物，和其中包含催化劑的塗層具有 10-500 mm³/g 的孔隙容積，和在 100-10,000 nm 範圍的孔隙直徑。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to a gas diffusion electrode that includes an electrically conductive carrier, and a porous coating based on an electrochemically active catalyst and a hydrophobic material, wherein the electrode has a first side facing an oxygen-containing gas and a second side facing an alkaline electrolyte, wherein the catalyst comprises a noble metal as a catalytically active component, wherein the hydrophobic material comprises a hydrophobic polymer, and wherein the coating comprising the catalyst has a pore volume from 10 to 500 mm³/g, and a pore diameter in the range from 100 to 10,000 nm.

七、申請專利範圍：

1. 一種氣體擴散電極，包含
一導電載體，以及
一多孔塗層係以一電化學活性催化劑和一疏水性材料為基礎，
其中該電極具有面對含氧氣體的一第一側和面對鹼性電解質的一第二側，
其中該催化劑包括一貴金屬作為一催化活性組分，
其中該疏水性材料包括一疏水性聚合物，以及
其中包含該催化劑的該塗層具有 $10\text{-}500\text{ mm}^3/\text{g}$ 的孔隙容積和在 $100\text{-}10,000\text{ nm}$ 範圍的孔隙直徑。
2. 如申請專利範圍第 1 項的氣體擴散電極，其中該貴金屬是銀或鉑。
3. 如申請專利範圍第 1 項的氣體擴散電極，其中該塗層包含具有 $50\text{-}200\text{ mm}^3/\text{g}$ 孔隙容積的該催化劑。
4. 如申請專利範圍第 1 項的氣體擴散電極，其中該塗層包含具有 $600\text{-}6,000\text{ nm}$ 孔隙直徑的該催化劑。
5. 如申請專利範圍第 1 項的氣體擴散電極，其中該塗層具有一單峰型孔隙分佈。
6. 如申請專利範圍第 1 項的氣體擴散電極，其中該塗層包含具有 $10\text{-}70\%$ 孔隙度的該催化劑。
7. 如申請專利範圍第 3 項的氣體擴散電極，其中該塗層包含具有 $20\text{-}60\%$ 孔隙度的該催化劑。
8. 如申請專利範圍第 1 項的氣體擴散電極，其中該塗

- 層包含具有 20—1,000 μm 厚度的該催化劑。
9. 如申請專利範圍第 1 項的氣體擴散電極，其中該塗層包含具有 200—600 μm 厚度的該催化劑。
 10. 如申請專利範圍第 1 項的氣體擴散電極，其中該疏水性組分包括一疏水性聚合物。
 11. 如申請專利範圍第 10 項的氣體擴散電極，其中該疏水性聚合物包括一氟取代聚合物。
 12. 如申請專利範圍第 10 項的氣體擴散電極，其中該疏水性聚合物包括聚四氟乙烯(PTFE)。
 13. 如申請專利範圍第 10 項的氣體擴散電極，其中該電極具有在 5 mg/cm^2 - 300 mg/cm^2 範圍內的該催化活性組分的總負載量。
 14. 如申請專利範圍第 10 項的氣體擴散電極，其中該電極具有在 10 mg/cm^2 - 250 mg/cm^2 範圍內的該催化活性組分的總負載量。
 15. 如申請專利範圍第 1 項的氣體擴散電極，其中該載體是以鎳，銀或其混合物為基礎。
 16. 如申請專利範圍第 1 項的氣體擴散電極，其中該載體所呈現的形式選自於網眼織物，機織織物，針織織物，無紡織物，膨脹金屬，或泡沫體。
 17. 如申請專利範圍第 1 項的氣體擴散電極，其中該載體是機織織物的形式。
 18. 一種包含如申請專利範圍第 1 項之氣體擴散電極作為耗氧陰極的氯鹼電解裝置。

19. 一種包含如申請專利範圍第 1 項之氣體擴散電極的燃料電池。
20. 一種包含如申請專利範圍第 1 項之氣體擴散電極的金屬/空氣蓄電池。

八、圖式：

無

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無