



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 25 B 1/04
C 25 B 11/04

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

639 429

⑳① Gesuchsnummer: 435/79

⑳③ Inhaber:
BBC Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Cie.,
Baden

⑳② Anmeldungsdatum: 17.01.1979

⑳④ Patent erteilt: 15.11.1983

⑳⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.11.1983

⑳⑦ Erfinder:
Dr. René Müller, Fislisbach
Dr. Samuel Stucki, Baden

⑳④ **Elektrode für die Wasserelektrolyse.**

⑳⑦ Elektrode für die Wasserelektrolyse, bestehend aus einem armierenden Metallgewebe mit aufgespresstem und gesintertem Pulver aus einer Graphit/Poly-tetrafluoräthylen-Mischung mit einer als Katalysator dienenden Imprägnierung aus Platinmetalloxyden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Elektrode für die Wasserelektrolyse, auf der Basis eines Verbundwerkstoffes, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus einem armierenden Metallgewebe mit gesintertem Pulver aus einer Graphit/Polytetrafluoräthylen-Mischung mit einer Imprägnierung aus einer Mischung von Platinmetalloxyden als Katalysator besteht.

2. Elektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator aus einer Mischung von 10 Gew.-% bis 70 Gew.-% RuO₂ und 90 Gew.-% bis 30 Gew.-% IrO₂ besteht.

3. Verfahren zur Herstellung einer Elektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass auf ein feinmaschiges Gewebe aus Metalldraht eine aus Graphit und Polytetrafluoräthylen bestehende Pulvermischung gepresst, der Pressling unter Argonatmosphäre bei einer Temperatur von 340 bis 400°C gesintert und anschliessend in eine alkoholische Lösung von Platinmetallchloriden getaucht, getrocknet und bei einer Temperatur von 340 bis 400°C an Luft oxydiert wird.

Die Erfindung geht aus von einer Elektrode nach der Gattung des Anspruchs 1.

Elektroden sowie Verfahren zu deren Herstellung sind vor allem von der für Brennstoffzellen entwickelten Technologie her bekannt (z.B. Carl Berger, Handbook of Fuel Cell Technology S. 401-406, Prentice Hall 1968; H.A. Liebhafsky and E.J. Cairns, Fuel Cells and Fuel Batteries, S. 289-294, John Wiley & Sons, 1968). Die Forderung nach genau definierten Reaktionszonen bedingt einen vielschichtigen Aufbau und spezielle Behandlungsverfahren derartiger Brennstoffzellen-Elektroden.

Für die Wasserzersetzung sind die oben beschriebenen Elektroden in ihrem Aufbau zu kompliziert und ihre Fertigungsmethoden zu aufwendig und kostspielig. Dies gilt insbesondere im Hinblick auf Herstellungsmethoden für industrielle Grossanlagen zur wirtschaftlichen Erzeugung von Wasserstoff.

Elektroden für Wasserzersetzungszellen sind bereits vorgeschlagen worden (z.B. US-PS 4 039 409). Zur Beschleunigung der elektrochemischen Reaktionen werden sie meist mit Katalysatoren dotiert.

Die beschriebenen Elektroden lassen sowohl bezüglich ihrer mechanischen und chemischen Eigenschaften zu wünschen übrig. Das gleiche gilt bezüglich der verwendeten Katalysatoren.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Elektrode für die Wasserelektrolyse anzugeben, welche bei guter mechanischer und chemischer Stabilität, hoher elektrischer Leitfähigkeit und guter Durchlässigkeit für Wasser und Gas eine hohe Lebensdauer sowie die Eigenschaft besitzt, die Wasserzersetzungsreaktion katalytisch in optimaler Weise zu beschleunigen, sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss durch die Merkmale des Anspruchs 1 und des Anspruchs 3 gelöst.

Es hat sich gezeigt, dass es vorteilhaft ist, als Elektrodenmaterial einen porösen, durchlässigen Verbundwerkstoff auf Graphitbasis zu benutzen und als Katalysator eine aus Platinmetalloxyden bestehende Imprägnierung zu verwenden. Dabei haben sich vor allem Rutheniumoxyd und Iridiumoxyd, allein, in Mischungen untereinander oder mit je

einem weiteren Platinmetalloxyd günstig erwiesen.

Die Erfindung wird anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Ausführungsbeispiel

12,75 g (entsprechend 85 Gew.-%) Graphitpulver der Körnung 0 bis 0,1 mm wurden mit 2,25 g (entsprechend 15 Gew.-%) Polytetrafluoräthylenpulver (z.B. «Teflon» 702 N von Du Pont de Nemours) in einer Kugelmühle unter Toluol während 6 h gemahlen. Die derart erhaltene Suspension von Graphit- und Polytetrafluoräthylenpartikeln in Toluol wurde in einem Trockenschrank während 3 h zu einer festen Masse eingetrocknet. Hierauf wurde die getrocknete Masse erneut gebrochen, gemahlen und durch ein Sieb mit runden Löchern von 0,25 mm Durchmesser gesiebt.

In eine zylindrische flache Matrize wurde ein Gewebe aus Tantaldraht (Drahtdurchmesser 0,09 mm; 1024 Maschen pro cm²) eingelegt und mit der vorgenannten Pulvermischung bis max. 2 mm bedeckt. Es ist auf eine gleichmässige Verteilung des Pulvers zu achten. Anschliessend wurde das Pulver mittels einer Presse unter einem Druck von 140 bar während 50 sec bei Raumtemperatur verdichtet, wobei eine kompakte, mit dem Metallgewebe fest verbundene Scheibe erhalten wurde.

Schliesslich wurde die gepresste Scheibe unter Argonatmosphäre gemäss nachfolgendem Programm einem Sinterprozess unterworfen.:

Aufheizen:	20 bis 375°C	bei 2°C/min
Halten:	375°C	während 1½ h
Abkühlen:	375 bis 20°C	bei 2°C/min

Die auf diese Art und Weise hergestellte Scheibe wurde nun während 10 sec in eine alkoholische Lösung getaucht, welche 12 rel. Gew.-% Rutheniumchlorid (RuCl₃) und 88 rel. Gew.-% Iridiumchlorid (IrCl₃) enthielt. Nach dem Abtropfen während 1 min wurde die Scheibe während 10 min bei einer Temperatur von 375°C in Luft oxydiert. Dieser Prozess des Eintauchens und Oxydierens wurde insgesamt 5 Mal wiederholt. Zum Schluss wurde die Scheibe nochmals während 4 h bei einer Temperatur von 375°C in Luft oxydiert.

Die Erfindung ist nicht auf das Ausführungsbeispiel beschränkt. Das zur Armierung dienende Metallgewebe kann aus Draht von 0,05 bis 0,2 mm Durchmesser aufgebaut sein. Ferner kann die Pulvermischung in den Grenzen 60 bis 95 Gew.-% Graphit und 5 bis 40 Gew.-% Polytetrafluoräthylen variiert werden. Durch Veränderung des Mischungsverhältnisses können mechanische Festigkeit und Zähigkeit, sowie Porosität und elektrische Leitfähigkeit der Elektrode innerhalb gewisser Grenzen beeinflusst und den jeweiligen Verhältnissen optimal angepasst werden. Das Sintern sowie das Oxydieren kann bei 340 bis 400°C erfolgen. Das Mischungsverhältnis für den Katalysator kann 10 bis 70 Gew.-% RuO₂ und 90 bis 30 Gew.-% IrO₂ betragen.

Das Verfahren lässt sich in besonders vorteilhafter Weise bei der Herstellung von Elektroden für Hochleistungs-Wasserzersetzungsapparate zur Herstellung von Wasserstoff anwenden. Dank seiner Einfachheit und Wirtschaftlichkeit eignet es sich vorzüglich zur Herstellung serienmässiger, grossflächiger Elektroden für industrielle Grossanlagen.

Die auf diese Art hergestellten Elektroden zeichnen sich durch hohe chemische Beständigkeit und eine günstige Zersetzungsspannung aus.