



(12)

# PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 965/90

(51) Int.Cl.<sup>5</sup> : **H01M 4/90**  
H01M 12/08

(22) Anmeldetag: 26. 4.1990

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 1.1992

(45) Ausgabetag: 10. 9.1992

(56) Entgegenhaltungen:

CHEMICAL ABSTRACTS      92:044673      90:078362

(73) Patentinhaber:

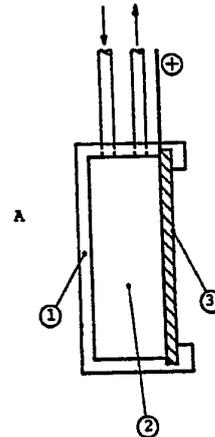
FABJAN CHRISTOPH DR.  
A-1190 WIEN (AT).  
KRONBERGER HERMANN DR.  
A-1180 WIEN (AT).

(54) WASSERSTOFFELEKTRODE FÜR HALOGEN-WASSERSTOFF-ZELLEN

(57) Gegenstand der Anmeldung ist eine Elektrode für die Oxidation und die Abscheidung von Wasserstoff in Wasserstoff-Halogen-Zellen, die als selektiven Elektrokatalysator elektrochemisch aktives, nichtstöchiometrisches Wolfrankarbid und als Zusatz zur Verbesserung der Leitfähigkeit Hartstoff-WC mit geringerer elektrokatalytischer Aktivität enthält.

Die Elektrode ist als Gasdiffusionselektrode (3-Phasengrenzelektrode) ausgebildet und kann im Ladebetrieb als gasentwickelnde Wasserstoffelektrode verwendet werden.

Vorzugsweise ist jedoch für den Ladebetrieb die Verwendung einer 2-Phasengrenzelektrode mit WC-Katalysator als Hilfselektrode vorgesehen.



Erfindungsgegenstand ist eine Wasserstoffelektrode mit selektiven elektrokatalytischen Eigenschaften für den Einsatz in wiederaufladbaren galvanischen Wasserstoff-Halogen-Zellen ( $H_2/Cl_2$  bzw.  $H_2/Br_2$ ).

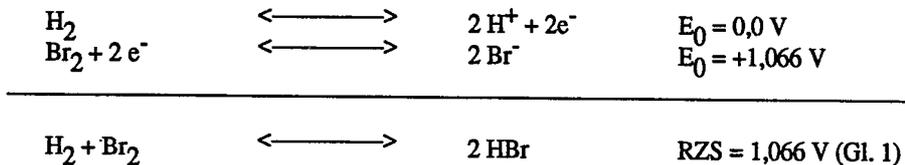
Unter den gegenwärtig in Entwicklung befindlichen Energiewandlern - Brennstoffzellen und Speicherelementen - weist das Wasserstoff-Brom-System ein hohes Entwicklungspotential auf.

Die ausreichende Verfügbarkeit der aktiven Materialien und die hohe Geschwindigkeit der Elektrodenreaktionen bilden günstige Voraussetzungen für eine technisch erfolgreiche und kostengünstige Realisierung derartiger Systeme.

Anwendungsgebiete können vor allem im tageszeitlichen und saisonalen Lastausgleich von Energieversorgungsnetzen sowie in der Speicherung elektrischer Energie aus photovoltaischen Anlagen und Windkraftwerken bestehen.

Obwohl nur eine Zellspannung von etwa 1V erreicht werden kann, sind infolge der hohen Ladungsdichte (Energieinhalt) des Wasserstoffs und des raschen Ablaufes der Elektrodenreaktionen ausreichende Energie- und Leistungsdichten zu erwarten.

Die Teilreaktionen der anodischen Oxidation von Wasserstoff bzw. der kathodischen Reduktion von Brom führen nach folgendem, vereinfachten Reaktionsschema für den Entladevorgang zur Bruttoreaktionsgleichung (Gl. 1):



Die Verwendung von WC als Elektrokatalysator für die Wasserstoffelektrode:

Die elektrokatalytischen Eigenschaften von Wolframkarbid für die elektrochemische Umsetzung von  $H_2$  sind seit etwa zwei Jahrzehnten bekannt.

Elektrokatalytisch aktives Wolframkarbid besteht aus einer nichtstöchiometrischen W-C-Verbindung (Legierung) mit einem bestimmten Sauerstoffanteil. Die Ursachen für die katalytische Aktivität konnten bis heute nicht vollständig geklärt werden, allerdings konnte ein entscheidender Einfluß des Sauerstoffgehaltes festgestellt werden. Eine Beteiligung von Wolframoxiden der allgemeinen Zusammensetzung  $WO_x$ , sogenannter Wolframbronzen, gilt als wahrscheinlich.

Eine größere Zahl von Patentanmeldungen hat die Verwendung solcher Katalysatoren als Anodenmaterial in Brennstoffzellen (Wasserstoff-Sauerstoff, Methanol-Sauerstoff) zum Gegenstand DE-A-15 71 750, DE-B-16 67 030, DE-B-16 71 722, DE-B-17 71 112, DE-B-19 16 296, DE-B-21 08 457.

Trotzdem werden - wegen der höheren katalytischen Aktivität - in Brennstoffzellen überwiegend Platinmetalle als Katalysatoren eingesetzt.

Trotz ihrer günstigen elektrochemischen Eigenschaften weisen diese Katalysatoren verschiedene Nachteile auf:

Neigung zu Inhibition durch Anionen, besonders durch Halogenid- und Hydroxidionen;

Empfindlichkeit gegenüber Katalysatorgiften, z. B. CO sowie Schwefel- und Stickstoffverbindungen;

Geringe Selektivität hinsichtlich des Ablaufes der erwünschten Elektrodenprozesse;

Die elektrochemische Reaktionsführung erfordert den Ablauf der anodischen und kathodischen Teilreaktionen an räumlich getrennten Elektroden, die durch einen ionenleitenden Elektrolyten verbunden sind. Bei gleichzeitigem Zutritt beider Reaktionspartner zu einer Elektrode kommt es bei geringer Hemmung der in Frage kommenden Reaktionen zu Mischpotentialbildung (chemischer Zellenkurzschluß) und in der Folge zu Leistungs- und Energieverlusten.

Die geringe Selektivität von Platinkatalysatoren bedingt daher eine aufwendige Elektrodentechnologie und komplizierte Zellkonstruktionen bei der Herstellung von Brennstoff- und Speicherelementen, um eine Vermischung der Reaktanden zu vermeiden.

In vielen Fällen wird diese Trennung durch die Verwendung mikroporöser Separatoren bzw. Diaphragmen oder von Festelektrolyten in Form von Ionentauschermembranen erreicht.

Eine Möglichkeit der Trennung gasförmiger Reaktionspartner besteht in der Verwendung poröser Gasdiffusionselektroden. Der Reaktionsablauf innerhalb eines genau lokalisierten Bereichs ihres Porensystems durch Kombination hydrophiler und hydrophober Schichten, bzw. eine feinporige Deckschicht verhindern das Eindringen des Reaktanden in den Elektrolyten und den Transport an die Gegenelektrode.

Eine einfache Methode zur Vermeidung der verschiedenen Nachteile dieser Varianten besteht in der Verwendung selektiver Elektrokatalysatoren, die jeweils nur die gewünschte Elektrodenreaktion beschleunigen und die

Selbstentladung durch Unterdrückung der - an nichtselektiven Substraten gleichzeitig ablaufenden - Gegenreaktion verhindern.

Der gezielte Einsatz von elektrokatalytisch aktivem WC/WO<sub>x</sub> als selektiven Katalysator für die Wasserstoffelektrode in Wasserstoff/Halogen-, insbesondere Wasserstoff/Brom-Zellen wurde in der Literatur bisher nicht beschrieben.

Elektrochemische Untersuchungen an herkömmlichen Gasdiffusionselektroden mit WC/WO<sub>x</sub> als Katalysator, welche die Aktivität dieses Katalysatormaterials für die Reduktion von Halogenen, insbesondere von Brom zu Bromid zum Gegenstand hatten, zeigten eine ausgeprägte Inaktivität gegenüber dieser Reaktion; Gleichzeitig wurde keine Inhibition der Wasserstoffelektrode durch Brom bzw. Bromid oder die Ausbildung eines Mischpotentials an einer Wasserstoffanode bei Zusatz von Brom zum Elektrolyten beobachtet. Die Versuche zeigten keine wesentlichen Veränderungen der elektrochemischen Eigenschaften bei Verwendung von bromhaltiger HBr anstelle von Schwefelsäure als Elektrolyt.

Insbesondere blieben bei Zusatz von elementarem Brom zum Elektrolyten die Ruhepotentiale sowie der Verlauf der Stromdichte/Potentialkurven unverändert.

Diese ausgeprägte Selektivität wolframkarbidkatalysierter Wasserstoffelektroden in Anwesenheit von Brom bietet die Möglichkeit einer außerordentlich einfachen Bauweise von Wasserstoff/Brom-Zellen ohne Trennung der Elektrolyträume.

Durch die Verwendung selektiver Bromelektroden, wie sie in Form aktivierter Kohle-Kunststoff-Verbundelektroden (KKV) zur Verfügung stehen, kann auch beim Ladebetrieb auf eine Trennung von Anolyt und Katholyt verzichtet werden (Fig. 1).

#### Leitfähigkeit und Selektivität:

Die Herstellung von porösen Gasdiffusionselektroden erfordert eine Optimierung der elektrochemisch aktiven Oberfläche und die Gewährleistung einer ausreichenden elektronischen Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeit von elektrochemisch aktivem, nichtstöchiometrischen WC/WO<sub>x</sub> ist gegenüber stöchiometrischem WC relativ gering.

Stand der Technik zur Erzielung höherer Leitfähigkeit und größerer Oberflächen ist die Zumischung von Kohlenstoff in Form von Ruß oder Aktivkohle. Aktivierter Kohlenstoff besitzt jedoch katalytische Eigenschaften für die Reaktionen der Bromelektrode.

Obwohl einige der getesteten Elektroden einen Kohlenstoffgehalt von etwa 8 Gew.% aufwiesen, wurden bei Anwesenheit von Brom keine Mischpotentiale beobachtet.

Da jedoch bei höheren Kohlenstoffgehalten, insbesondere bei geänderten Herstellungsbedingungen eine geringfügige Aktivität gegenüber der Bromelektrode und damit ein Verlust der selektiven Eigenschaften erwartet werden kann, wird zur Herstellung der erfindungsgemäßen Elektrode elektronisch gut leitfähiges, stöchiometrisches WC als Zusatz zur Erhöhung der Leitfähigkeit verwendet.

#### Gasentwicklung im Ladebetrieb:

Die Verwendung von Gasdiffusionselektroden (3-Phasengrenzelektroden) als gasentwickelnde Elektroden führt in vielen Fällen, insbesondere bei höheren Stromdichten zu Funktionsstörungen. Zur Vermeidung nachteiliger Effekte ist daher für den Ladebetrieb (Wasserstoffentwicklung) nach dem Stand der Technik die Ausbildung der Gasdiffusionselektrode als „Ventilelektrode“ bzw. die Verwendung einer WC-katalysierten 2-Phasengrenzlektrode als Hilfselektrode vorgesehen.

#### Ausführungsbeispiel 1

Eine Zweischichten-Gasdiffusionselektrode bestehend aus einer gasseitigen hydrophoben Deckschicht und einer elektrolytseitigen hydrophilen Aktivschicht mit Wolframkarbidkatalysator, die nach einem gängigen Verfahren durch Heißpressen von Pulvermischungen aus PTFE, Ruß, Aktivkohle, WC-WO<sub>x</sub> und Natriumsulfat und anschließendes Herauslösen des Porenbildners hergestellt worden war, wurde in einer Testzelle ohne Diaphragma als Wasserstoffanode betrieben.

Die Elektrode war mit einer metallischen Ableitung (Goldbedampfung) versehen und wies einen Gehalt an elementarem Kohlenstoff von 8 Gew.-% auf.

Als Gegenelektrode für die kathodische Reduktion von Brom zu Bromid wurde eine Zweiphasengrenz-Elektrode aus leitfähigem Kohle-Kunststoffverbundmaterial verwendet.

Der Elektrolyt bestand aus einer wäßrigen Lösung von:

- 1 Mol/l HBr,
- 1 Mol/l KBr,
- 0,5 Mol/l N-Methyl-äthyl-morpholiniumbromid
- 0,5 Mol/l N-Methyl-äthyl-pyrrolidiniumbromid
- 20 g/l Brom (als Komplex)

Obwohl die Wasserstoffanode in direktem Kontakt mit dem bromhaltigen Elektrolyten stand, wurde bei einer Belastung von  $10 \text{ mA/cm}^2$  eine Abweichung vom Ruhepotential (Polarisation + ohm'scher Anteil) um 100 mV festgestellt. Der gleiche Wert wurde auch in bromfreier Lösung erhalten. Das Ruhepotential betrug in bromfreier wie bromhaltiger Lösung +645 mV/GMSE, was exakt dem reversiblen Potential der Wasserstoffelektrode entspricht.

An der Bromelektrode wurde bei dieser Belastung keine merkliche Polarisation festgestellt.

Die Zellspannung betrug bei einer Stromdichte von  $10 \text{ mA/cm}^2$  900 mV.

#### Ausführungsbeispiel 2

Eine Gasdiffusionselektrode, die nach dem oben genannten Verfahren, jedoch unter Ersatz des elementaren Kohlenstoffs (Ruß, Aktivkohle) durch elektrisch leitfähiges Hartstoff-WC hergestellt worden war, wurde analog Ausführungsbeispiel 1 eingesetzt. Die Abweichung vom Ruhepotential betrug bei  $10 \text{ mA/cm}^2$  80 mV, die Zellspannung 920 mV.

#### Ausführungsbeispiel 3

Eine Zweiphasengrenz-Elektrode aus elektrisch leitfähigem Wolframkarbid-Kunststoff-Verbundmaterial wurde als Wasserstoff entwickelnde Hilfselektrode in dem oben beschriebenen Elektrolyten eingesetzt. Als Gegenelektrode wurde zur anodischen Entwicklung von Brom eine Kohle-Kunststoff-Verbundelektrode verwendet.

Die Kathodenpolarisation (Wasserstoffelektrode) betrug bei  $200 \text{ mA/cm}^2$  120 mV.

Eine (anodische) Polarisation der Bromelektrode wurde nicht festgestellt. Die Zellspannung betrug bei dieser Stromdichte 1,2 V.

### PATENTANSPRÜCHE

1. Wasserstoffelektrode für den Einsatz in Halogen/Wasserstoff-, insbesondere Brom/Wasserstoff-Zellen, dadurch gekennzeichnet, daß sie als selektiven Katalysator Wolframkarbid, vorzugsweise nichtstöchiometrisches  $\text{WC/WO}_x$  enthält.
2. Elektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserstoffelektrode für den Entladebetrieb als Gasdiffusionselektrode (3-Phasengrenz-elektrode) ausgebildet ist.
3. Elektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrode als Ventilelektrode ausgebildet ist.
4. Elektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie für den Ladebetrieb mit einer 2-Phasengrenz-elektrode als Hilfselektrode versehen ist, die ebenfalls Wolframkarbid als selektiven Elektrokatalysator enthält.
5. Elektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Aktivschicht maximal 12 % elementaren Kohlenstoff, vorzugsweise 0 bis 8 Gew.% enthält.
6. Elektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zur Verbesserung der Leitfähigkeit ein elektrochemisch inaktives oder für die Reaktionen der Wasserstoffelektrode selektives Material, vorzugsweise stöchiometrisches WC als Zusatz enthält.

Hiezu 1 Blatt Zeichnung

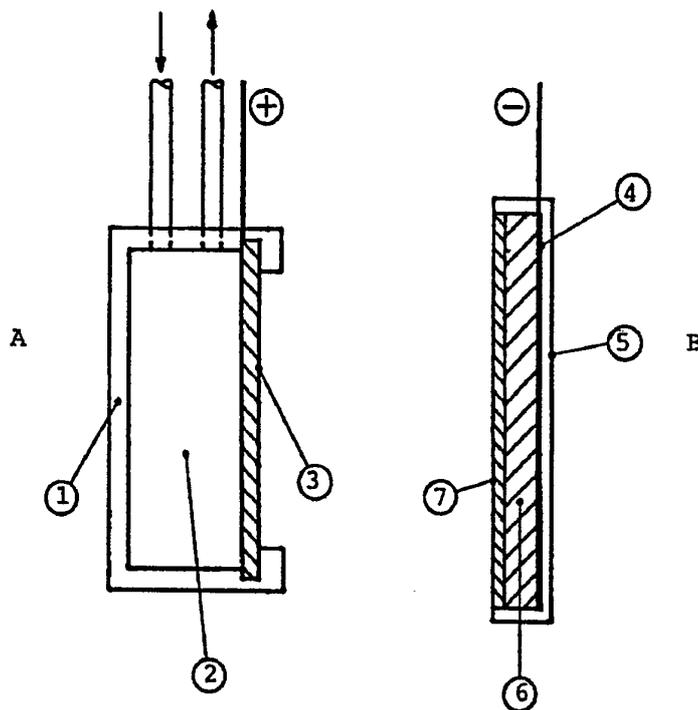


Fig.1: WC-Elektrode (A) und Kohle-Kunststoff-Verbundelektrode (B)

- (A) 1.....Kunststoffhalterung  
2.....Gasraum (H<sub>2</sub>)  
3.....WC-katalysierte Gasdiffusionselektrode
- (B) 4.....Silbernetz  
5.....nicht leitfähiges Polyäthylen  
6..... Polyäthylen + Kohlenstoff (leitfähig)  
7..... Aktivschicht (C-Fasern)