



19 **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

12 **Patentschrift**  
10 **DE 195 23 382 C 2**

51 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 04 B 35/52**  
H 01 M 4/96  
C 01 B 31/00

- 21 Aktenzeichen: 195 23 382.4-45
- 22 Anmeldetag: 30. 6. 1995
- 43 Offenlegungstag: 9. 1. 1997
- 45 Veröffentlichungstag der Patenterteilung: 30. 4. 2003

**DE 195 23 382 C 2**

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 **Patentinhaber:**  
Fricke, Jochen, Prof. Dr., 97218 Gerbrunn, DE;  
Siemens AG, 80333 München, DE

72 **Erfinder:**  
Hammerschmidt, Albert, Dr., 91056 Erlangen, DE;  
Saliger, Rainer, 97074 Würzburg, DE; Petricevic,  
Raino, 97080 Würzburg, DE; Bock, Volker, 97084  
Würzburg, DE; Fricke, Jochen, Prof. Dr., 97218  
Gerbrunn, DE; Fischer, Uwe, 97421 Schweinfurt,  
DE; Klett, Ursula, 97078 Würzburg, DE

56 **Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:**  
R.W. Pakala, C.P. Alviso, Spring Meeting Mat. Res.  
Soc. San Fransisco, April 92, Proceeding 270  
(1992)3;  
C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel Science,  
Academic Press, Inc. (1990), S. 662-665;

54 **Kohlenstoffaerogele und Verfahren zu deren Herstellung**

57 Ein Kohlenstoffaerogel ist plättchenförmig ausgebildet, wobei das plättchenförmige Kohlenstoffaerogel durch ein elektrisch nichtleitendes, anorganisches, vliesartiges Fasermaterial stabilisiert und durch Silylierung hydrophobiert ist. Zur Herstellung des plättchenförmigen Kohlenstoffaerogels unter Verwendung einer kohlenstoffhaltigen Ausgangslösung werden folgende Verfahrensschritte ausgeführt:

- eine Form wird mit einem Trennmittel benetzt,
- die Ausgangslösung wird in die Form gegeben,
- ein Faservlies wird in die Form eingelegt, dessen Dicke geringer ist als der Füllstand der Ausgangslösung in der Form,
- die Ausgangslösung wird geliert,
- das Gel wird pyrolysiert,
- die Oberfläche des entstandenen Kohlenstoffaerogels wird mit Wasser oder Wasserdampf und ggf. einem anorganischen Lösemittel behandelt und
- durch Silylierung hydrophobiert.

Das so hergestellte plättchenförmige Kohlenstoffaerogel ist als Gasdiffusionselektroden bei Brennstoffzellen geeignet.

**DE 195 23 382 C 2**

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf Kohlenstoffaerogele und ein Verfahren zu deren Herstellung. Ein solches Kohlenstoffaerogelmaterial soll insbesondere für den Einsatz als Elektroden in PEM(Polymerelektrolytmembran)-Brennstoffzellen verwendbar sein.

[0002] Brennstoffzellen dienen zur Erzeugung elektrischer Energie aus der Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff. Die zentrale Membran-Elektroden-Einheit besteht aus einem plättchenförmigen, protonendurchlässigen Elektrolytmaterial, an dem beidseitig plättchenförmige Gasdiffusionsselektroden mit einer Katalysatorbeschichtung angebracht sind. Während des Betriebs der Brennstoffzelle dringt während des Betriebs auf der Kathodenseite Wasserstoffgas und auf der Anodenseite Sauerstoffgas in die porösen Elektroden ein. Auf den Oberflächen der Gasdiffusionsselektroden findet ein Elektronenaustausch statt, wodurch eine elektrische Spannung aufgebaut wird. Auf der Kathodenseite entsteht als Reaktionsprodukt Wasser.

[0003] Die Anforderungen an die Elektroden sind also eine gute elektrische Leitfähigkeit und eine hohe Porosität bei glatter äußerer Oberfläche. Entscheidend ist auch ein hydrophobes Verhalten, da wegen der Entstehung von Wasser die Elektroden sonst zerstört würden. Bisher wurden zu diesem Zweck modifizierte Kohlenstoffpapiere eingesetzt.

[0004] Kohlenstoffaerogele finden als Gasdiffusionsselektroden eine ideale Verwendung. Durch ihre hohe Porosität können Gase leicht diffundieren und an der großen Oberfläche kann ein reger Elektronenaustausch stattfinden. Beim Einsatz als Gasdiffusionsselektroden in PEM-Brennstoffzellen müssen sie aber Eigenschaften aufweisen. Gemäß der Veröffentlichung R. W. Pekala, C. T. Alviso, Spring Meeting Mat. Res. Soc., San Francisco, April 92, Proceeding 270 (1992) 3 werden Kohlenstoffaerogele durch Pyrolyse aus Aerogelen auf der Basis organischer Verbindungen erzeugt. Diese Kohlenstoffaerogele sind naturgemäß spröde.

[0005] Aufgabe der Erfindung ist es, Kohlenstoffaerogele, die mechanisch ausreichend belastbar sind, und ein zugehöriges Herstellungsverfahren anzugeben.

[0006] Die Aufgabe ist erfindungsgemäß durch die Merkmale des Patentanspruches 1 gelöst. Ein zugehöriges Herstellungsverfahren ist Gegenstand des Patentanspruches 5. Weiterbildungen des plättchenförmigen Kohlenstoffaerogels bzw. des zugehörigen Herstellungsverfahrens sind in den Unteransprüchen angegeben.

[0007] Bei der Erfindung wird die Forderung der Belastbarkeit durch eine Einlage von vliesartigem Fasermaterial erreicht. Um aber die elektrischen Eigenschaften des Kohlenstoffaerogels nicht zu beeinflussen, darf dieses Fasermaterial nicht elektrisch leitfähig sein. Da das Faservlies schon vor der Gelierung des organischen Gels eingelegt wird, muss es der zur Erzeugung von Kohlenstoffaerogel notwendigen Pyrolysetemperatur standhalten.

[0008] Im Rahmen der Erfindung sind als Faservlies anorganische, elektrisch nichtleitfähige Materialien, vorzugsweise aus Aluminiumoxid ( $Al_2O_3$ ), Zirkondioxid oder Siliziumdioxid, geeignet. Die Dichte des Kohlenstoffaerogels im Plättchen soll zwischen  $200 \text{ kg/m}^3$  und  $600 \text{ kg/m}^3$  liegen. Dies lässt sich durch ein geeignetes Mischungsverhältnis der Aerogelausgangprodukte einstellen.

[0009] Bei der Erfindung liegt die Dicke des Kohlenstoffaerogelplättchens zwischen 0,1 mm und 1 mm, vorzugsweise bei etwa 0,5 mm. Die Oberfläche des Plättchens muss sehr glatt sein, um beim Einsatz als Elektrode eine optimale Ankopplung mit dem plattenförmigen Elektrolyten zu erreichen und um eine Beschichtung mit einem Katalysator zu erleichtern. Unebenheiten der Oberfläche sollten im Bereich

unter  $1 \mu\text{m}$  bleiben.

[0010] Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden die Forderungen dadurch eingehalten, dass das organische Aerogelausgangsmaterial vor dem Gelieren in eine geeignete Form eingebracht wird, deren Oberfläche ausreichend glatt ist. Vorzugsweise wird eine Glasform verwendet. Um das Aerogelplättchen nach dem Trocknungsprozess aus der Form nehmen zu können, muss zusätzlich die Oberfläche der Form mit einem Trennmittel, vorzugsweise einem dünnflüssigen Silikonöl, benetzt sein. Das Faservlies sollte natürlich etwas dünner als die Aerogelschicht sein. Es muss vor dem Gelieren des Gels in die Form eingelegt werden und von dem Gel ausreichend getränkt und umgeben sein.

[0011] Das Kohlenstoffaerogel soll für den Einsatz in Brennstoffzellen hydrophobiert sein. Dies geschieht erfindungsgemäß durch Silylierung der Oberfläche des Kohlenstoffaerogels (C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-Gel Science, Academic Press, Inc. (1990)).

[0012] Weitere Einzelheiten und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der Beschreibung von Ausführungsbeispielen in Verbindung mit den Patentansprüchen. Im Einzelnen sind zur Herstellung der erfindungsgemäßen hydrophoben Kohlenstoffaerogelplättchen folgende Verfahrensschritte notwendig:

- Als Ausgangsmaterial wird ein organisches Gel, vorzugsweise auf der Basis von Resorcin-Formaldehyd (RF), in an sich bekannter Weise angesetzt. Eine unterkritische Trocknung des Gels ist hier ausreichend, um ein RF-Aerogel zu erhalten.

- Eine flache tellerförmige Form aus Glas wird vorbereitet, indem die dem Gel zugewandte Glasoberfläche mit einem dünnflüssigen Silikonöl sehr dünn benetzt wird. Die Gellösung wird in die Form gegossen; das Faservlies muss vor dem Gelieren des Gels in die Form eingelegt werden und von dem Gel ausreichend benetzt sein. Das Faservlies muss etwas dünner als die Gelschicht sein, da es während der Pyrolyse, im Gegensatz zu dem Aerogel, nicht schrumpft. Lose Fasern sind nicht zu verwenden, da diese sich senkrecht zum Plättchen ausrichten und die glatte Oberflächenstruktur stören könnten.

- Die Form wird mit einer entsprechenden Glasscheibe, ohne dass sich Luftblasen im Gel bilden, abgedeckt und durch äußeren Druck fest verschlossen.

- Die Proben müssen verschlossen einige Tage altern, gegebenenfalls bei langsam ansteigender Temperatur bis  $90^\circ\text{C}$ . Der langsame Temperaturanstieg ist nötig, um Blasenbildung bei der Gelierung zu vermeiden. Anschließend, vor dem Trocknen des Gels, muss die Form geöffnet werden und das verbleibende Wasser in den Poren in an sich bekannter Weise durch eine Flüssigkeit geringer Oberflächenspannung ersetzt werden, vorzugsweise durch Aceton. Durch diese Vorgehensweise kann sowohl eine Schrumpfung als auch die Ausbildung von Rissen in den faserverstärkten Aerogelplättchen vermieden werden. Das Plättchen kann aus der Form entfernt werden.

- Bei der Pyrolyse mit einer Temperatur zwischen  $700^\circ\text{C}$  und etwa  $1100^\circ\text{C}$  werden alle organischen Komponenten des RF-Aerogels in Kohlenstoff umgewandelt. Dabei sollten die Aerogelplättchen belastet sein, um zu vermeiden, dass sie sich wölben. Durch den Einbau der temperaturstabilen Faservliese ist nur eine geringe Schrumpfung des Aerogelplättchens zu beobachten. Die Oberfläche des entstandenen Kohlenstoffaerogelplättchens ist glatt.

- Um speziell die inneren Oberflächen des Kohlen-

stoffaerogels auf die Silylierung vorzubereiten, müssen diese mit OH-Gruppen angereichert werden. Dies erfolgt durch Kontakt des Kohlenstoffaerogels mit Wasser bzw. Wasserdampf oder mit einer Mischung aus Wasser und organischem Lösungsmittel, vorzugsweise THF (Tetrahydrofuran). Für die Kohlenstoffaerogelplättchen dauert die Anreicherung etwa einen Tag.

– Zur eigentlichen Silylierung wird das Kohlenstoffaerogel dampfförmigem oder flüssigem TMCS (Chlortrimethylsilan) oder einem Gemisch aus TMCS und einem geeigneten Lösungsmittel, vorzugsweise THF, ausgesetzt. Das TMCS lagert sich nun an die OH-Gruppen an den Oberflächen des Kohlenstoffaerogels an. Unter Abspaltung von HCl werden nun hydrophobe  $(\text{CII}_3)_3\text{SiO}$ -Gruppen gebildet. Diese Hydrophobierung dauert ebenfalls einen Tag.

– Um die in den Poren des Kohlenstoffaerogels noch vorhandene Flüssigkeit vollständig zu entfernen, wird es anschließend noch etwa einen Tag, gegebenenfalls bei 50°C bis 80°C, getrocknet.

**[0013]** In folgenden Beispielen wird die Herstellung der plättchenförmigen Kohlenstoffaerogele noch näher erläutert.

#### Beispiel 1

Membran aus Kohlenstoffaerogelen mit eingebettetem Saffil-Faservlies

**[0014]** 0,5 g 40%ige Formaldehyd-Lösung wird mit 0,367 g Resorcin vermischt und 0,067 g 0,0992 n- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung sowie 0,955 g Wasser dazugegeben. Die Lösung wird in eine 1,0 mm dicke Form gegeben, das Saffil-Faservlies mit einer Masse von 0,10 g eingelegt und die Probe einen Tag bei Zimmertemperatur unter Luftabschluss gelagert. Nach einem weiteren Tag bei 50°C geliert die Probe. Die Probe altert zwei Tage bei 90°C, bevor man sie nach dem Austausch der Porenflüssigkeit durch Aceton unterkritisch trocknet. Die Pyrolyse findet unter Argon-Atmosphäre bei 1050°C statt.

**[0015]** Im ersten Schritt der Hydrophobierung wird die pyrolysierte Membran einen Tag in einem THF/ $\text{H}_2\text{O}$ -Bad mit THF :  $\text{H}_2\text{O}$  = 80 ml : 20 ml bei 50°C gelagert. Im zweiten Schritt wird diese einen weiteren Tag in einem THF/TMCS-Bad mit THF : TMCS = 90 ml : 10 ml bei 50°C gelagert. Danach erfolgt die Trocknung bei 50°C an Luft. Es resultieren hydrophobe Membranen aus faserverstärkten Kohlenstoffaerogelen mit einer Dichte von 200 kg/m<sup>3</sup>.

#### Beispiel 2

Membran aus Kohlenstoffaerogelen mit eingebettetem Silica-Faservlies

**[0016]** 0,4 g 40%ige Formaldehyd-Lösung wird mit 0,293 g Resorcin vermischt und 0,054 g 0,0992 n- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung sowie 0,160 g Wasser dazugegeben. Die Lösung wird in eine 0,2 mm dicke Form gegeben, das Silica-Faservlies mit einer Masse von 0,05 g eingelegt und die Probe einen Tag bei Zimmertemperatur unter Luftabschluss gelagert. Nach einem weiteren Tag bei 50°C geliert die Probe. Sie altert vier Tage bei 90°C und wird danach überkritisch in einem  $\text{CO}_2$ -Autoklaven getrocknet. Die Pyrolyse findet unter Argon-Atmosphäre bei 700°C statt.

**[0017]** Im ersten Schritt der Hydrophobierung wird die Membran einen Tag in einer gesättigten Wasserdampf-atmosphäre bei 90°C aufbewahrt. Im zweiten Schritt wird diese

einen Tag lang einer gesättigten TMCS-Atmosphäre bei 90°C ausgesetzt. Im dritten Schritt erfolgt eine eintägige Trocknung ebenfalls bei 90°C. Es resultieren hydrophobe Membranen aus faserverstärkten Kohlenstoffaerogelen mit einer Dichte von 250 kg/m<sup>3</sup>.

#### Patentansprüche

1. Kohlenstoffaerogel, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Kohlenstoffaerogel plättchenförmig ausgebildet ist und dass das plättchenförmige Kohlenstoffaerogel durch ein elektrisch nichtleitendes, anorganisches, vliesartiges Fasermaterial stabilisiert und durch Silylierung hydrophobiert ist.

2. Kohlenstoffaerogel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Fasermaterial aus Aluminiumoxid, Zirkondioxid oder Siliziumdioxid besteht.

3. Kohlenstoffaerogel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Dichte des Kohlenstoffaerogels zwischen 200 kg/m<sup>3</sup> und 600 kg/m<sup>3</sup> liegt und dass das plättchenförmige Kohlenstoffaerogel eine Dicke zwischen 0,1 mm und 1 mm aufweist.

4. Kohlenstoffaerogel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das plättchenförmige Kohlenstoffaerogel eine glatte Oberfläche hat.

5. Verfahren zur Herstellung eines plättchenförmigen Kohlenstoffaerogels nach einem der Ansprüche 1–4 unter Verwendung einer kohlenstoffhaltigen Ausgangslösung mit folgenden Verfahrensschritten:

- eine Form wird mit einem Trennmittel benetzt,
- die Ausgangslösung wird in die Form gegeben,
- ein Faservlies wird in die Form eingelegt, dessen Dicke geringer ist, als der Füllstand der Ausgangslösung in der Form,
- die Ausgangslösung wird geliert,
- das Gel wird pyrolysiert,
- die Oberfläche des entstandenen Kohlenstoffaerogels wird mit Wasser oder Wasserdampf und ggfs. einem organischen Lösemittel behandelt und
- durch Silylierung hydrophobiert.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Ausgangslösung ein Resorcin-Formaldehyd verwendet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Flächen der Form vor der Gelierung mit Silikonöl als Trennmittel benetzt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Silylierung des Kohlenstoffaerogels dadurch erfolgt, dass es dampfförmigem oder flüssigem Chlortrimethylsilan oder einer Mischung aus Chlortrimethylsilan (TMCS) und organischem Lösungsmittel, z. B. Tetrahydrofuran (THF), ausgesetzt wird.

- Leerseite -