

①⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

②① Anmeldenummer: 80200266.7

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 25 B 11/04**  
**C 25 B 11/08, C 25 B 11/12**  
**C 25 B 1/04**

②② Anmeldetag: 24.03.80

③① Priorität: 29.06.79 CH 6082/79

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
07.01.81 Patentblatt 81/1

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:  
CH DE FR IT

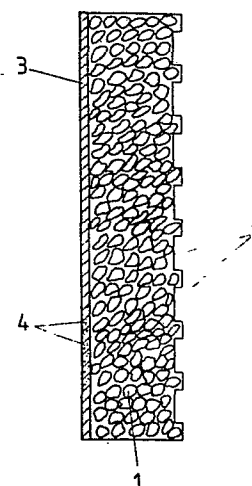
⑦① Anmelder: **BBC Brown, Boveri & Cie.**  
**(Aktiengesellschaft)**

**CH-5401 Baden(CH)**

⑦② Erfinder: **Müller, René, Dr. Dipl.-Phys.**  
**Buchhaldenstrasse 2**  
**CH-5442 Fislisbach(CH)**

⑤④ **Elektrode für die Wasserelektrolyse.**

⑤⑦ Elektrode für die Wasserelektrolyse, bestehend aus einer auf einer Seite mit Rillen (2) versehenen porösen Graphitplatte (1), welche auf der anderen Seite mit einer aus Titan und Titandioxyd bestehenden dünnen Oberflächenschicht (3) versehen ist. Die Oberflächenschicht (3) ist in vorteilhafter Weise mit einem zu 20 mol-% aus Rutheniumoxyd und zu 80 mol-% aus Iridiumoxyd bestehenden Katalysator (4) dotiert.



- 1 -

### Elektrode für die Wasserelektrolyse

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  
5  
10 spezielle Behandlungsverfahren derartiger Brennstoffzellen-Elektroden.

Für die Wasserzersetzung sind die oben beschriebenen Elektroden in ihrem Aufbau zu kompliziert und ihre Fertigungsverfahren zu aufwendig und kostspielig. Dies gilt insbesondere im Hinblick auf Herstellungsmethoden für industrielle  
15 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 Kata-

- 2 -

lysatoren dotiert.

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

- 5 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 Wasser-  
10 zersetzungsreaktion katalytisch in optimaler Weise zu beschleunigen.

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

- Es hat sich gezeigt, dass es vorteilhaft ist, als Elektroden-  
15 material einen porösen, durchlässigen Werkstoff auf Kohlenstoffbasis zu benutzen und seine dem Elektrolyt zugewandte Oberfläche durch Titan/Titandioxyd vor korrosivem Angriff zu schützen. Als Katalysator ist eine aus Platinmetalloxyden bestehende Imprägnierung, vorzugsweise eine Mischung von  
20 Rutheniumoxyd und Iridiumoxyd, vorgesehen.

Die Erfindung wird anhand des nachfolgenden, durch eine Figur erläuterten Ausführungsbeispiels näher beschrieben.

Dabei zeigt die Figur

den Querschnitt durch eine Elektrode.

- 3 -

1 ist eine Platte aus porösem Graphit, deren der Wasserzu-  
fuhr zugekehrte Seite mit einem Raster von Rillen 2 ver-  
sehen ist. 3 stellt die aus einer Mischung von Titan und  
Titandioxyd bestehende elektrolytseitige Oberflächenschicht  
5 dar. 4 ist die in der Oberflächenschicht enthaltene Kata-  
lysatordotierung bestehend aus einer Mischung von 20 mol-%  
Rutheniumoxyd und 80 mol-% Iridiumoxyd. Die Platte 1 kann  
in ihrer Grundrissform kreisrund, quadratisch, rechteckig,  
sechseckig oder achteckig ausgeführt sein.

#### 10 Ausführungsbeispiel:

In eine fein-poröse Graphitplatte 1 von 60 mm Durchmesser  
und 4 mm Dicke (z.B. Qualität S 1602 von Le Carbone AG)  
wurden mit Hilfe eines Fräasers Rillen 2 in Form eines  
Rasters aus einer der Oberflächen herausgearbeitet. Bei  
15 einer gesamten Oberfläche von  $28\text{cm}^2$  war die Breite und  
Tiefe der Rillen quadratischen Querschnitts je 1 mm, ihr  
gegenseitiger Abstand je 2 mm. Hierauf wurde die glatte  
Oberfläche der Platte 1, welche im Betrieb dem Feststoff-  
elektrolyten zugewandt ist, im Vakuum von  $10^{-5}$  bis  $10^{-6}$   
20 torr durch Glimmentladungen während 5 Minuten gereinigt.  
Danach wurde bei einer Aufdampfgeschwindigkeit von 10 bis  
20  $\text{\AA}/\text{sec}$  eine Titan-Schicht von total ca. 1000  $\text{\AA}$  auf diese  
Oberfläche der Platte aufgedampft. Im Betrieb besteht diese  
Oberflächenschicht 3 dank örtlicher Oxydation zum grossen  
25 Teil aus Titan, zum kleineren aus Titandioxyd. Dadurch wird  
der darunterliegende Kohlenstoff (Graphit) der Platte 1 vor  
korrosivem Angriff (Oxydation durch entstehenden Sauerstoff)  
wirksam geschützt.

Die auf diese Art und Weise vorbereitete Platte 1 wurde nun

- 4 -

während 10 sec in eine alkoholische Lösung getaucht, welche ca. 15 rel. Gew.-% Rutheniumchlorid ( $\text{RuCl}_3$ ) und 85 rel. Gew.-% Iridiumchlorid ( $\text{IrCl}_3$ ) enthielt. Nach dem Abtropfen während 1 min wurde die Platte 1 während 10 min bei einer Temperatur von  $375^\circ\text{C}$  in Luft oxydiert. Dieser Prozess des Eintauchens und Oxydierens wurde insgesamt 5 Mal wiederholt. Zum Schluss wurde die Platte 1 nochmals während 4 h bei einer Temperatur von  $375^\circ\text{C}$  in Luft oxydiert. Derart wurde auf der Plattenoberfläche die Katalysator-Dotierung 4, bestehend aus ca. 20 mol-% Rutheniumoxyd ( $\text{RuO}_2$ ) und 80 mol-% Iridiumoxyd gebildet. Wie sich in der Praxis gezeigt hat, weist eine derartige Oxydmischung optimale Katalysatoreigenschaften auf.

Die Elektrode besticht vor allem durch ihren ausserordentlich einfachen Aufbau. Zudem ist ihre Herstellung verhältnismässig billig, da Kohlenstoff (Elektrokohle, Graphit) ein preiswertes Ausgangsmaterial darstellt.

Das beschriebene Verfahren lässt sich in besonders vorteilhafter Weise bei der Herstellung von Elektroden für Hochleistungs-Wasserzersetzungsapparate zur Herstellung von Wasserstoff anwenden. Dank der Einfachheit und Wirtschaftlichkeit des auf diese Art und Weise hergestellten Produkts eignet sich dieses vorzüglich für serienmässige, grossflächige Elektroden für industrielle Grossanlagen.

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

- 5 -

B e z e i c h n u n g s l i s t e

- 1 = Platte aus porösem Graphit
- 2 = Rillen
- 3 = Oberflächenschicht aus  $\text{Ti/TiO}_2$
- 4 = Katalysator-Dotierung aus  
20  $\text{RuO}_2$ /80  $\text{IrO}_2$  (Mol-Verhältnis)

76/79

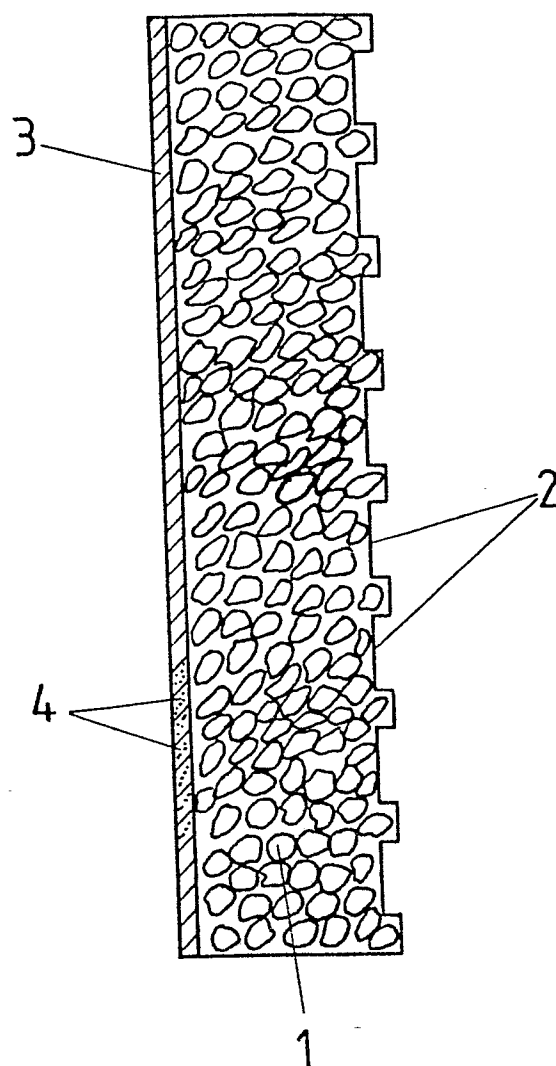
Br/dh

- 6 -

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Elektrode für die Wasserelektrolyse auf der Basis eines Verbundwerkstoffes, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus einer porösen, auf einer Seite mit Rillen (2) versehenen Graphitplatte (1) besteht, welche auf der anderen Seite  
5 eine aus Titan und Titandioxyd bestehende dünne Oberflächenschicht (3) aufweist.
2. Elektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die aus Ti und  $TiO_2$  bestehende Oberflächenschicht (3) eine Dicke von 0,1 bis 0,5  $\mu$  aufweist.
- 10 3. Elektrode nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächenschicht (3) ausserdem mit einem Katalysator (4) aus einer Mischung von Platinmetall-Verbindungen dotiert ist.
4. Elektrode nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass  
15 die Katalysator-Dotierung (4) der Oberflächenschicht (3) zu 20 mol-% aus  $RuO_2$  und zu 80 mol-% aus  $IrO_2$  besteht.

- 1/1 -







Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0021456

Nummer der Anmeldung

EP 80200265.7

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>AT - B - 313 313</u> (METALLGES.) * Ansprüche 1,3; Seite 3, Zeilen 1-10 *	1,3	C 25 B 11/04 C 25 B 11/08 C 25 B 11/12 C 25 B 1/04
X	<u>DE - B - 1 286 513</u> (BAYER) * Ansprüche 1,2; Spalte 1, Zeilen 40-46; Spalte 2, Zeilen 18-43 *	1-3	
A	<u>FR - A1 - 2 308 701</u> (BATELLE) * Anspruch 3; Seite 5, Zeilen 8-13 *	1	
A	<u>FR - A - 1 398 388</u> (IMPERIAL METAL IND.) * Ansprüche 1,2 *	1,3,4	
D	<u>US - A - 4 039 409</u> (LA CONTI FRAGALA) * Ansprüche 1,2; Spalte 7, Zeilen 57-68; Spalte 8, Zeilen 1-17 *	1,3	C 25 B
A	<u>US - A - 4 011 149</u> (NOZIK) * Gesamt, insbesondere Spalte 8, Zeilen 40 - 44 *	1	
A	<u>US - A - 3 928 150</u> (RAHN, CUNNINGHAM) * Spalte 2, Zeilen 42-50 *	1	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
X Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			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 Z: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 28-07-1980	Prüfer PILLERSTORFF