

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **80107001.2**

(51) Int. Cl.³: **C 25 B 11/08**

(22) Anmeldetag: **13.11.80**

(30) Priorität: **05.02.80 DE 3004080**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.08.81 Patentblatt 81/32

(84) Benannte Vertragsstaaten:
FR GB IT SE

(71) Anmelder: **SIGRI ELEKTROGRAPHIT GMBH**
Werner von Siemens-Strasse 18
D-8901 Meitingen(DE)

(72) Erfinder: **Bewer, Günter, Dr.rer.nat.**
Amselweg 21
D-8851 Westendorf(DE)

(72) Erfinder: **Härle, Hubertus**
Gärtnerstrasse 14
D-8900 Augsburg(DE)

(72) Erfinder: **Lieberoth, Dieter, Ing.grad.**
Breslauer Strasse 6
D-8901 Meitingen(DE)

(54) **Verfahren zum Beschichten einer porösen Elektrode.**

(57) Zum Beschichten einer porösen Metallelektrode mit einer Metalle und Verbindungen von Metallen enthaltenden Aktivierungsschicht wird auf die Elektrodenoberfläche eine Suspension aufgebracht, die Verbindungen von Metallen der Platingruppe und ein die Verbindungen bei höherer Temperatur lösendes Dispersionsmittel enthält. Die dispergierte Phase wird durch Erwärmen in dem Dispersionsmittel gelöst und durch Verdampfen des Mittels auf der Elektrodenoberfläche abgeschieden. Nach mehrfacher Wiederholung des Zyklus' erhitzt man die Elektrode auf 400 bis 600 °C.

Der Bedarf an aktivierenden Stoffen ist bei diesem Verfahren sehr gering, da die Platinmetallverbindungen nicht in die Poren der Elektrode eindringen, wo sie elektrochemisch unwirksam sind.

EP 0 033 363 A1

- 1 -

Verfahren zum Beschichten einer porösen Elektrode

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beschichten einer porösen Elektrode für elektrochemische Prozesse mit einer die Elektrodenoberfläche wenigstens zu einem Teil bedeckenden, Metalle oder Verbindungen von Metallen der Platin-
5 gruppe enthaltenden Aktivierungsschicht.

Zur Aktivierung von Elektroden für elektrochemische Prozesse, z.B. von Anoden für die Chloralkali-Elektrolyse, aus einem gegen die Elektrolyseprodukte beständigen und unter den Be-
10 dingungen der Elektrolyse eine Passivierungsschicht bildenden Werkstoff sind zahlreiche Verfahren bekannt geworden, deren Zweck im wesentlichen darin besteht, ein Platinmetall oder platinmetallhaltige Verbindungen in einem elektro-
chemisch wirksamen Dispersionsgrad auf der Elektrode bzw.
15 dem Elektrodenkern mechanisch fest zu verankern. Zum Beispiel ist es nach der DE-AS 11 55 762 bekannt, entfettete und geätzte Titanplatten galvanisch mit einem Platinmetall zu beschichten und die Platten in einem ersten thermischen Zyklus in einer inerten Atmosphäre und in einem zweiten
20 Zyklus in einer oxidierenden Atmosphäre bis zu einer Temperatur von etwa 800 °C zu erhitzen. Bei dieser Behandlung erhält man eine festhaftende Aktivierungsschicht und zugleich einen verbesserten Schutz des Elektrodenwerkstoffs durch Umsetzung des in den Poren der Aktivierungsschicht
25 freiliegenden, eine dünne Sperrschicht aus Titanoxid aufweisenden Titankerns in Rutil. Dieses und andere bekannt-

gewordene Beschichtungsverfahren eignen sich jedoch weniger für poröse Elektroden, beispielsweise für gesinterte Elektroden nach DE-OS 23 05 175 oder Elektroden aus Titan-suboxid nach DE-AS 24 05 010. Die Haftfestigkeit der Aktivierungsschichten ist bei porösen Elektroden besonders günstig und für zahlreiche elektrochemische Prozesse ist die große Oberfläche der Elektrode von Vorteil. Beim Beschichten der Elektrode mit einer Aktivierungsschicht entstehen jedoch bei Anwendung der bekannten Verfahren Verluste an dem Aktivierungsmittel, da die Platinmetalle bzw. Platinmetallverbindungen zu einem Teil auch in oberflächenfernen Poren der Elektrode abgeschieden werden, deren Oberflächen an den elektrochemischen Reaktionen nicht beteiligt sind. Besonders groß ist der Verlust beim Füllen des Aktivierungsmittels aus Lösungen, weniger groß bei einer galvanischen Abscheidung der Aktivierungsschicht. Galvanisch erzeugte Schichten sind andererseits wegen ihrer dichten Struktur weniger geeignet. Es ist auch vorgeschlagen worden (z.B. DE-AS 16 71 422), die Metalle oder Metallverbindungen aus feindispersen Suspensionen auf die Elektrodenoberfläche aufzubringen. Wegen der großen Schwierigkeiten eine gleichmäßige Verteilung und eine gute Haftung der aufgetragenen Aktivierungsstoffe zu erreichen, werden im technischen Maßstab die oben beschriebenen Beschichtungsverfahren bevorzugt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Beschichtungsverfahren für poröse Elektroden zu schaffen, daß die geschilderten Nachteile, besonders den vergleichsweise großen Bedarf an Aktivierungsmitteln, nicht aufweist und mit kleinen Mengen an Platinmetallen hochwirksame Aktivierungsschichten ergibt.

- Die Aufgabe wird erfindungsgemäß mit einem Verfahren der eingangs genannten Art dadurch gelöst, daß man die Elektrodenoberfläche mit einer feinkörnige Verbindungen von Metallen der Platingruppe und einem die Verbindungen bei
- 5 einer erhöhten Temperatur lösenden Dispersionsmittel enthaltenden Suspension beschichtet, die dispergierte Phase der Suspension durch Erwärmen der beschichteten Elektrode in dem Dispersionsmittel löst, durch Verdampfen des Mittels auf der Elektrodenfläche abscheidet und durch Erhitzen der
- 10 Elektrode auf eine Temperatur zwischen 250 und 350 °C zersetzt und daß man den Zyklus mehrfach wiederholt und die Elektrode dann in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre auf eine Temperatur zwischen 400 und 600 °C erhitzt.
- 15 Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, daß in einer Suspension dispergierte Partikel nicht in Poren gelangen können, die nur durch enge Schläuche oder Kanäle zugänglich sind, wohingegen das Dispersionsmittel diese Poren füllt. Der Partikeldurchmesser muß daher mit dem Poren-
- 20 durchmesser korrespondieren. Wird die Elektrode nach dem Beschichten erwärmt, tritt das Dispersionsmittel aus den Poren aus und löst wegen der mit der Temperatur zunehmenden Löslichkeit der erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen der Platingruppe die an den Poreneingängen konzentrierten
- 25 Partikel. Die in einer dünnen Schicht vorliegende Lösung weist eine verhältnismäßig große Zähigkeit auf und verteilt sich ohne in enge Kanal- und Schlauchporen einzudringen, gleichmäßig über die äußere Elektrodenfläche und die Oberfläche größerer von der äußeren Oberfläche her
- 30 zugänglichen Poren. Die durch Verdampfen des Lösungsmittels in gleichmäßiger Schichtdicke abgeschiedenen Verbindungen werden dann durch Erhitzen der Elektrode auf eine Temperatur zwischen 250 und 350 °C zersetzt, wobei eine zerklüftete, eine große spezifische Oberfläche aufweisende metallische

Aktivierungsschicht gebildet wird. Die für technische Zwecke nötige Schichtstärke von etwa 1 μ m erhält man durch mehrfache Wiederholung des Beschichtungszyklus. Schließlich sieht die Erfindung die Erhitzung der beschichteten Elektrode in einer oxidierenden Atmosphäre, vorzugsweise in Luft, auf eine Temperatur zwischen 400 und 600 °C vor. Zweck der thermischen Behandlung ist vor allem die Passivierung der in Poren der Aktivierungsschicht freiliegenden Elektrodenoberfläche und die Verankerung der Aktivierungsschicht auf dieser Fläche. Dabei ist eine teilweise Oxidation der in der Aktivierungsschicht enthaltenen Platinmetalle nicht schädlich, da das Wachsen der Metallkristalle gehemmt wird und feindisperse Schichten eine größere elektrochemische Aktivität aufweisen. Die Behandlungstemperatur soll daher die Temperaturspanne von 400 bis 600 °C weder unter- noch überschreiten. Die Erhitzungsdauer beträgt zweckmäßig etwa 3 bis 60 min und kann im einzelnen für jeden Elektrodenwerkstoff und jede als Aktivierungsmittel verwendete Verbindung durch einfache Versuche leicht bestimmt werden.

Nach einer vorteilhaften Ausbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden in dem Dispersionsmittel neben Verbindungen von Metallen der Platingruppe Verbindungen von Nichtplatinmetallen dispergiert. Geeignete Nichtplatinmetalle sind Tantal, Zirkonium, Niobium, Aluminium und vor allem Titan. Die Aktivierungsschicht enthält dann nach der oxidierenden Behandlung ein feindisperses Gemisch von Platinmetallen, Oxiden von Platinmetallen und Oxiden von Nichtplatinmetallen. Als Verbindungen von Metallen der Platingruppe und von Nichtplatinmetallen werden nach einer anderen vorteilhaften Ausbildung der Erfindung thermisch zersetzbare Komplexverbindungen verwendet, die freie Säure enthalten, besonders Verbindungen aus der Gruppe Oxolato-,

Formiato-, Tartrato- und Citrato-Komplexe von Metallen aus der Gruppe Ruthenium, Rhodium, Palladium, Iridium und Platin und analoge Verbindungen der Nichtplatinmetalle. Das erfindungsgemäß verwendete Dispersionsmittel löst bei
5 erhöhter Temperatur die Komplexverbindungen, wobei vorzugsweise die Elektrodenoberfläche, insbesondere Passivierungsschichten ätzende Lösungen gebildet werden. Besonders geeignet sind für diesen Zweck Wasser und gegebenenfalls wäßrige Oxalsäurelösungen. Bei diesem Verfahren wird
10 der Haftgrund verbessert, ohne daß wie bei der bekannten Verwendung salzsaurer Platinmetallchlorid-Lösungen korrosive und gesundheitsschädliche Dämpfe gebildet werden.

Als Elektrode sind grundsätzlich alle elektrisch leitenden
15 Metalle, Legierungen und Verbindungen geeignet, die unter den Bedingungen elektrochemischer Prozesse stabil sind. Verwendet werden bevorzugt, z.B. als Anode für die Chloralkali-Elektrolyse, Passivierungsschichten bildende Metalle, wie Titan, Tantal, Zirkonium und Niobium und nach der Er-
20 findung bevorzugt Elektroden, die wenigstens zu einem Teil aus Titansuboxid bestehen. Die Elektroden nach der Erfindung weisen eine Porosität von etwa 10 bis 50 % auf und sind im allgemeinen durch Sintern von Formlingen aus einem Metallpulver oder einem Oxidpulver hergestellt.

25

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Herstellen einer Aktivierungsschicht auf einer porösen Elektrode sind im wesentlichen folgende:

1. es wird nur der Teil der Gesamtoberfläche beschichtet,
30 der an den elektrochemischen Reaktionen beteiligt ist,
2. die verwendeten Substanzen sind nicht korrosiv und gesundheitsschädlich,
3. die erzeugte Aktivierungsschicht ist feinkörnig ausgebildet und weist eine hohe elektrochemische Aktivi-

tät auf,

4. die Aktivierungsschicht ist fest in der porösen Elektrode verankert.

5 Daraus ergibt sich eine bessere Nutzung der teuren und nur begrenzt verfügbaren Platinmetalle.

Die Erfindung wird im folgenden beispielhaft erläutert:

10 Beispiel 1

41,4 Gewichtsteile Titanpulver, Korngröße $< 0,06$ mm,
38,6 Gewichtsteile Rutilpulver, Korngröße $< 0,01$ mm
wurden nach Zusatz von 5 Gewichtsteilen einer zweiprozentigen wäßrigen Polyvinylalkohollösung in einem Schnell-
15 mischer gemischt und das Gemisch wurde auf einer Gesenkpresse mit einem Druck von etwa 50 bar zu Formlingen gepreßt. Die Formlinge wurden getrocknet, in einer Argonatmosphäre auf 1250°C erhitzt und dann mit einem Backenbrecher zerkleinert und mit einer Schwingmühle auf eine Kör-
20 nung $< 0,06$ mm gemahlen. Das spröde, graugußfarbene Pulver hatte eine Zusammensetzung von $\text{TiO}_{0,56}$.

100 Gewichtsteile Pulver wurden dann mit 5 Gewichtsteilen einer 10 %igen Lösung von Hartparaffin in Toluol versetzt,
25 5 min in einem Wirbelmischer gemischt und auf einer Gesenkpresse mit einem Druck von 2 kbar zu plattenförmigen Elektroden verpreßt, die in einem Durchstoßofen in einer Argonatmosphäre auf 1250°C erhitzt wurden. Die gesinterten Elektrodenplatten, deren Porosität etwa 15 % betrug, wurden
30 mit einer 10 %igen wäßrigen Aufschlammung von $\text{H} \left[\text{Ru}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \right] \cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$ (hergestellt nach O.E. Zviagintsev und S.M. Starostin, Zh. Neorgan. Khim. 2 (1957) 1281/8) überschichtet, zunächst bei Raumtemperatur und schließlich bei 105°C getrocknet. Zur Zersetzung des Salzes wurde die

- 7 -

Temperatur für 10 min auf 300 °C erhöht. Der Zyklus wurde viermal wiederholt und insgesamt eine Edelmetallmenge von etwa 7 g Ru/m² abgeschieden. Die beschichtete Elektrode wurde auf 500 °C erhitzt, wobei die Verweilzeit bei dieser Temperatur 5 min betrug.

Die Elektrodenplatte wurde dann als Anode in einer Amalgamtestzelle geprüft. Die Bedingungen waren:

Stromdichte 20 kA/m²
 Temperatur ca. 70 °C
 Sole ca. 300 g/l NaCl

Nach vorgegebenen Zeitabschnitten wurde das Anodenpotential mit einer Luggin-Kapillare gegen die gesättigte Calomel-Elektrode gemessen.

Laufzeit	Potential
100 h	1,102 V
300	1,115
500	1,112

Beispiel 2

In einem Gesenk wurden 100 Teile Titanschwamm mit einer Korngröße < 2 mm mit 20 Teilen TiO_{0,56}-Pulver - dessen Herstellung in Beispiel 1 beschrieben ist - überschichtet und mit einem Druck von etwa 2 kbar zu Verbundplatten verpreßt, die wie in Beispiel 1 gesintert wurden. Die Titansuboxid-Seite der Platten wurde mit einer Aufschlämmung von 66 Teilen $H \left[Ru (C_2O_4)_2 \right] \cdot 2,5 H_2O$ und 100 Teilen $Ti_2(C_2O_4)_3 \cdot 10 H_2O$ (hergestellt nach A. Stähler, Ber. 38 (1905) 2619/29) in 1 000 Teilen Wasser, in dem 25 Teile Oxalsäure gelöst waren, beschichtet. Die thermische Behandlung entsprach Beispiel 1, ausgenommen das oxidierende Tempern bei 550 °C und einer Haltezeit von 15 min.

Es wurden folgende Potentiale gemessen:

	Laufzeit	Potential
5	100 h	1,109 V
	200	1,113
	300	1,113

Beispiel 3

10 Verbundplatten wie in Beispiel 2 wurden mit einer Aufschlammung von 66 Teilen $\text{H}_2[\text{Ru}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$, 70 Teilen $\text{H}_2[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, 100 Teilen $\text{Ti}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ in 1 000 Teilen Wasser und 50 Teilen Oxalsäure beschichtet, getempert und die Potentiale gemessen.

	Laufzeit	Potential
15	100 h	1,106 V
	200	1,112
	300	1,110
20		

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Beschichten einer porösen Elektrode
für elektrochemische Prozesse mit einer die Elek-
trodenoberfläche wenigstens zu einem Teil bedecken-
5 den, Metalle und Verbindungen von Metallen der
Platingruppe enthaltenden Aktivierungsschicht,
dadurch gekennzeichnet,
daß man die Elektrodenoberfläche mit einer fein-
10 körnige Verbindungen von Metallen der Platingruppe
und einem die Verbindungen bei einer erhöhten Tempe-
ratur lösenden Dispersionsmittel enthaltenden Suspen-
sion beschichtet, die dispergierte Phase der Suspen-
sion durch Erwärmen der beschichteten Elektrode in
15 dem Dispersionsmittel löst, durch Verdampfen des
Mittels auf der Elektrodenoberfläche abscheidet und
durch Erhitzen der Elektrode auf eine Temperatur
zwischen 250 und 350°C zersetzt, daß man den Zyklus
mehrfach wiederholt und die Elektrode dann in einer
20 sauerstoffhaltigen Atmosphäre auf eine Temperatur
zwischen 400 und 600°C erhitzt.
2. Verfahren nach Patentanspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
25 daß in dem Dispersionsmittel Verbindungen von Metallen
der Platingruppe und Verbindungen von Nichtplatin-
metallen dispergiert werden.
3. Verfahren nach Patentanspruch 1 und 2,
30 dadurch gekennzeichnet,
daß man ein bei einer erhöhten Temperatur mit den
Verbindungen von Metallen der Platingruppe die Elek-
trodenoberfläche ätzende Lösung bildendes Dispersions-
mittel verwendet.

- 2 -

4. Verfahren nach den Patentansprüchen 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß Verbindungen aus der Gruppe Oxolato-, Formiato-,
Tartrato- und Citrato-Komplexe wenigstens eines Metalls
5 aus der Gruppe Ruthenium, Rhodium, Palladium, Iridium
und Platin verwendet werden.
5. Verfahren nach den Patentansprüchen 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
10 daß als Dispersionsmittel Wasser verwendet wird.
6. Verfahren nach den Patentansprüchen 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß eine wäßrige Oxalsäurelösung als Dispersionsmittel
15 verwendet wird.
7. Verfahren nach den Patentansprüchen 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß man eine wenigstens zu einem Teil aus Titansuboxid
20 bestehende Elektrode verwendet.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0033363

Nummer der Anmeldung
EP 80107001.2

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<u>AT - B - 223 209</u> (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED) + Seiten 1-3 + --	1	C 25 B 11/08
	<u>DE - B - 1 467 221</u> (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED) + Spalten 1-3 + --	1	
	<u>DE - A1 - 2 800 193</u> (TDK ELECTRONICS CO. LTD.) + Patentansprüche 5-9 + --	1	
	<u>AT - B - 314 481</u> (SOLVAY & CIE) + Seiten 2,3 + --	1	C 25 B
	<u>US - A - 3 778 307</u> (HENRI BERNARD BEER) + Patentansprüche 1,29,30, 31,33,34 + ----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			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 & Mitglied der gleichen Patent- familie. übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 16-03-1981	Prüfer HEIN