

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 83104513.3

51 Int. Cl.³: C 25 B 11/04

22 Anmeldetag: 07.05.83

30 Priorität: 15.05.82 DE 3218429

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.11.83 Patentblatt 83/47

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

71 Anmelder: Heraeus Elektroden GmbH
Heraeusstrasse 12 - 14
D-6450 Hanau/Main(DE)

72 Erfinder: Fabian, Peter
Theodor-Heuss-Strasse 4
D-6463 Freigericht 1(DE)

74 Vertreter: Zwergel, Wilhelm
Heraeusstrasse 12 - 14
D-6450 Hanau / Main(DE)

54 Kathode für die Chloralkali-Elektrolyse und Verfahren zu deren Herstellung.

57 Kathode für die Chloralkali-Elektrolyse, insbesondere nach dem Diaphragma- oder Membranverfahren, mit einem Träger aus Weicheisen oder Stahl, einer darauf aufgebrachteten 30 bis 60 µm dicken und dichten Nickel-Unterschicht, die mit einer porösen Raney-Nickel-Deckschicht mit rauher Oberfläche und einer Schichtdicke von 20 bis 60 µm bedeckt ist. Die Unter- und die Deckschicht werden mittels Plasmaspritzverfahren hergestellt, wobei zur Herstellung der Deckschicht ein Pulvergemisch aus Nickel und Aluminium-Pulver aufgespritzt wird, und das Aluminium anschliessend ausgelaut wird. Anstelle des Aluminiums kann auch Zink verwendet werden.

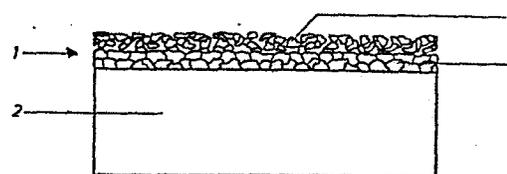


Fig. 1b

- 1 -

Hanau, den 12. Mai 1982

ZPL-Dr.Hn/W

Heraeus Elektroden GmbH, Hanau

Patent- und Gebrauchsmusterhilfsanmeldung

"Kathode für die Chloralkali-Elektrolyse
und Verfahren zu deren Herstellung"

Die Erfindung bezieht sich auf eine Kathode für die Chloralkali-Elektrolyse, insbesondere nach dem Diaphragma- oder Membran-Verfahren, die auf einem Träger aus Weicheisen oder Stahl eine Aktivierungsschicht aus Raney-Nickel aufweist. Ferner bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung solcher Kathoden.

Kathoden der eingangs charakterisierten Art sind handelsüblich. Bei diesen Kathoden ist die Aktivierungsschicht aus Raney-Nickel aufgewalzt. Bei diesen bekannten Kathoden ist nicht auszuschließen, daß durch die Elektrolytlauge Korrosionsschäden hervorgerufen werden, die sich beispielsweise in der Bildung von Blasen in der Nickel-Schicht sowie einer teilweisen Lösung der Nickel-Schicht von dem Träger äußern und zu einem Abblättern der Nickel-Schicht führen. Das Aufwalzen der Raney-Nickel-Schicht setzt ebene Träger voraus,

- 2 -

die erst nach der Beschichtung in die gewünschte Kathodenform verformt werden können, wodurch ebenfalls ein Abplatzen der Beschichtung an gekrümmten Kathodenbereichen nicht auszuschließen ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Kathode für die Chloralkali-Elektrolyse zu schaffen, die eine hohe Korrosionsbeständigkeit gegen die Elektrolytlauge, sehr niedrige Wasserstoffabscheidungspotentiale und außerdem eine hohe Haftfestigkeit der Aktivierungsschicht auf dem Träger aufweist, selbst bei verformtem Träger.

Gelöst wird diese Aufgabe für eine Kathode der eingangs charakterisierten Art erfindungsgemäß dadurch, daß die Aktivierungsschicht aus einer 30 bis 60 μm dicken und dichten Nickel-Unterschicht, die mit dem Träger verbunden ist, besteht, auf der eine poröse Raney-Nickel-Deckschicht mit rauher Oberfläche und einer Schichtdicke von 20 bis 60 μm angebracht ist.

Weitere vorteilhafte Eigenschaften der erfindungsgemäßen Kathode ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Zur Herstellung einer Kathode für die Chloralkali-Elektrolyse, insbesondere nach dem Diaphragma- oder Membranverfahren, mit einer auf einem Träger aus Weicheisen oder Stahl aufgetragenen Aktivierungsschicht aus Raney-Nickel hat sich insbesondere ein Verfahren bewährt, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß auf die gereinigte Trägeroberfläche zunächst eine 30 bis 60 μm dicke, dichte Nickel-Unterschicht mittels Plasmastrahlverfahren aufgespritzt wird, auf die dann mittels Plasmastrahlverfahren eine 20 bis 60 μm dicke Deckschicht

3
- 5 -

aus einem Nickel-Aluminium-Gemisch mit einem Aluminiumgehalt von 10 bis 50 %, Rest Nickel, aufgespritzt wird, aus der anschließend das Aluminium ausgelaugt wird. Zur Auslaugung des Aluminiums verwendet man vorzugsweise 1 n NaOH. Besonders geeignet ist das Verfahren für Träger, die vor der Beschichtung mit der Unterschicht und der Deckschicht in die gewünschte Kathodenform verformt werden. Zum Aufspritzen der Unterschicht wird vorzugsweise ein Nickelpulver einer Korngröße im Bereich von 10 bis 60 μm verwendet. Zum Aufspritzen der Deckschicht hat sich die Verwendung eines Pulvergemisches aus 50 Teilen Nickel und 50 Teilen Aluminium einer Korngröße im Bereich von 10 bis 60 μm bewährt.

Die erfindungsgemäßen Kathoden zeigten bei einer 3-wöchigen stromlosen Lagerung in einer Diaphragmenzellenlauge der Zusammensetzung 150 g/l NaOH + 130 g/l NaCl nur außerordentlich geringe Korrosionsschäden, während Kathoden gemäß dem Stand der Technik teilweise starke Ablösungen der Nickel-Schicht, Lochfraß sowie Blasenbildung aufwiesen, durch die die Nickelschicht teilweise abplatzte. Ähnliche Ergebnisse zeigten die Kathoden unter Betriebsbedingungen. Messungen des Wasserstoff-Abscheidungspotentials ergaben, daß gegenüber Kathoden mit einer Aktivierungsschicht, die durch Spritzen von reinem Ni erzeugt wurden, die erfindungsgemäßen Kathoden bei 10 kA/m^2 ein um etwa 50 bis 100 mV geringeres Potential aufwiesen, was zu erheblichen Energieeinsparungen beim Einsatz der erfindungsgemäßen Kathoden in der Chloralkali-Elektrolyse führt. Das niedrige Wasserstoffpotential erfindungsgemäßer Kathoden, das bei 10 kA/m^2 etwa 1,25 V gegen gesättigte Kalomel-Elektrode beträgt, ist vermutlich auf die größere Oberfläche der porösen Raney-Nickel-Deckschicht zurückzuführen. Hervorzuheben ist, daß das erfindungsgemäße Verfahren sich nicht nur für die Beschichtung ebener Träger eignet, sondern insbesondere auch für solche Träger, die vor der Beschichtung bereits in die gewünschte Kathodenform verformt sind, weil

4
- 6 -

durch das Aufspritzen sowohl der Unter- als auch der Deckschicht mittels Plasmaspritzverfahren keine Schwierigkeiten entstehen, da der Plasmaspritzstrahl auch gekrümmte oder geknickte Flächenteile des Trägers sicher erreicht.

In der Figur 1 ist ein Ausschnitt eines Ausführungsbeispiels einer erfindungsgemäßen Kathode dargestellt, wobei Figur 1a eine Ansicht zeigt und Figur 1b einen Vertikalschnitt entlang der Ebene A-B.

Mit der Bezugsziffer 1 ist in der Figur die Kathode bezeichnet. Sie besteht, wie sich aus der Figur 1b ergibt, aus einem Träger 2 aus Weicheisen oder Stahl, der auf diesen Träger aufgebrachten Unterschicht 3 aus mittels Plasmastrahlverfahren aufgespritzter Nickelschicht und der darauf angeordneten nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten porösen Deckschicht 4 aus Raney-Nickel. Aus den Figuren ist deutlich ersichtlich, daß die Deckschicht eine raue Oberfläche aufweist.

Die Herstellung der in der Figur dargestellten Kathode erfolgt beispielsweise wie folgt:

Ein Träger aus Stahl wird zunächst an seiner Oberfläche durch Abstrahlen mit Aluminiumoxidpulver gereinigt. Danach wird die Nickel-Unterschicht mittels eines Plasmabrenners aufgespritzt, der mit Argon als Trägergas und Wasserstoff als Zusatzgas bei einem Druck von etwa 1,5 bar arbeitet. Als Nickelpulver wird ein handelsübliches Pulver mit einer Korngröße im Bereich von 10 bis 60 µm verwendet. Nach Aufbringung der Nickel-Unterschicht wird die Nickelpulver-Zufuhr unterbrochen und der Plasmabrenner mit einem Pulver aus einem Gemisch aus Nickel- und Aluminium-Pulver mit 50 Teilen Nickel und 50 Teilen Aluminium gespeist und dieses Pulver aufgespritzt. Anstelle des Pulvers aus einem 50/50 Gemisch können auch Pulver mit der Gemischzusammensetzung Ni/Al 90/10, Ni/Al 80/20, Ni/Al 70/30, Ni/Al 60/40 verwendet werden. Die Korngröße des verwendeten Nickel-Aluminium-Pulver-

- 5 -

gemisches liegt vorteilhafterweise im Bereich von 10 bis 60 μm . Nach dem Aufbringen der Deckschicht wird der beschichtete Träger zum Herauslösen des Aluminiums mittels 1 n NaOH behandelt, und zwar indem der beschichtete Träger solange in ein Laugebad getaucht wird, bis der Aluminium-Anteil aus der Deckschicht herausgelöst ist. Danach wird die Kathode mit Wasser gespült. Anstelle des Pulvergemisches aus Nickel und Aluminium können auch andere Nickel enthaltende Pulvergemische, wie beispielsweise Nickel/Zink, verwendet werden. Wichtig dabei ist, daß sich die dem Nickel beigemischte Komponente aus der gespritzten Deckschicht, ohne das Nickel und den Träger anzugreifen, herauslösen läßt. Anstelle von Natronlauge kann auch Kalilauge verwendet werden. Die Dicke der Deckschicht beträgt vorteilhafterweise 20 bis 40 μm .

Hanau, den 12. Mai 1982
ZPL-Dr.Hn/W

Heraeus Elektroden GmbH, Hanau

Patent- und Gebrauchsmusterhilfsanmeldung

"Kathode für die Chloralkali-Elektrolyse
und Verfahren zu deren Herstellung"

Patentansprüche

1. Kathode für die Chloralkali-Elektrolyse, insbesondere nach dem Diaphragma- oder Membranverfahren, die auf einen Träger aus Weicheisen oder Stahl eine Aktivierungsschicht aus Raney-Nickel aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivierungsschicht aus einer 30 bis 60 µm dicken und dichten Nickel-Unterschicht, die mit dem Träger verbunden ist, besteht, auf der eine poröse Raney-Nickel-Deckschicht mit rauher Oberfläche und einer Schichtdicke von 20 bis 60 µm angebracht ist.
2. Kathode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Unterschicht 30 bis 60 µm beträgt.
3. Kathode nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Deckschicht 20 bis 40 µm beträgt.
4. Kathode nach den Ansprüchen 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Porosität der Deckschicht im Bereich von 10 bis 50 % liegt.

- 2 -

5. Verfahren zur Herstellung einer Kathode für die Chloralkali-Elektrolyse, insbesondere nach dem Diaphragma- oder Membranverfahren, mit einer auf einem Träger aus Weicheisen oder Stahl aufgetragenen Aktivierungsschicht aus Raney-Nickel, dadurch gekennzeichnet, daß auf die gereinigte Trägeroberfläche zunächst eine 30 bis 60 μm dicke, dichte Nickel-Unterschicht mittels Plasmastrahlverfahren aufgespritzt wird, auf die dann mittels Plasmastrahlverfahren eine 20 bis 60 μm dicke Deckschicht aus einem Nickel-Aluminium-Gemisch mit einem Aluminium-Gehalt von 10 bis 50 %, Rest Nickel aufgespritzt wird, aus der anschließend das Aluminium ausgelaugt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Aluminium aus der Deckschicht mittels Natronlauge oder Kalilauge ausgelaugt wird.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 5 und/oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein Träger verwendet wird, der vor der Beschichtung in die gewünschte Kathodenform verformt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß zum Aufspritzen der Unterschicht ein Nickel-Pulver einer Korngröße im Bereich von 10 bis 60 μm verwendet wird.
9. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß zum Aufspritzen der Deckschicht ein Gemisch aus Nickel- und Aluminium-Pulver einer Korngröße im Bereich von 10 bis 60 μm verwendet wird.
10. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß zum Aufspritzen der Deckschicht ein Pulvergemisch verwendet wird, das aus Nickel- und Zink-Pulver besteht.

- 3 -

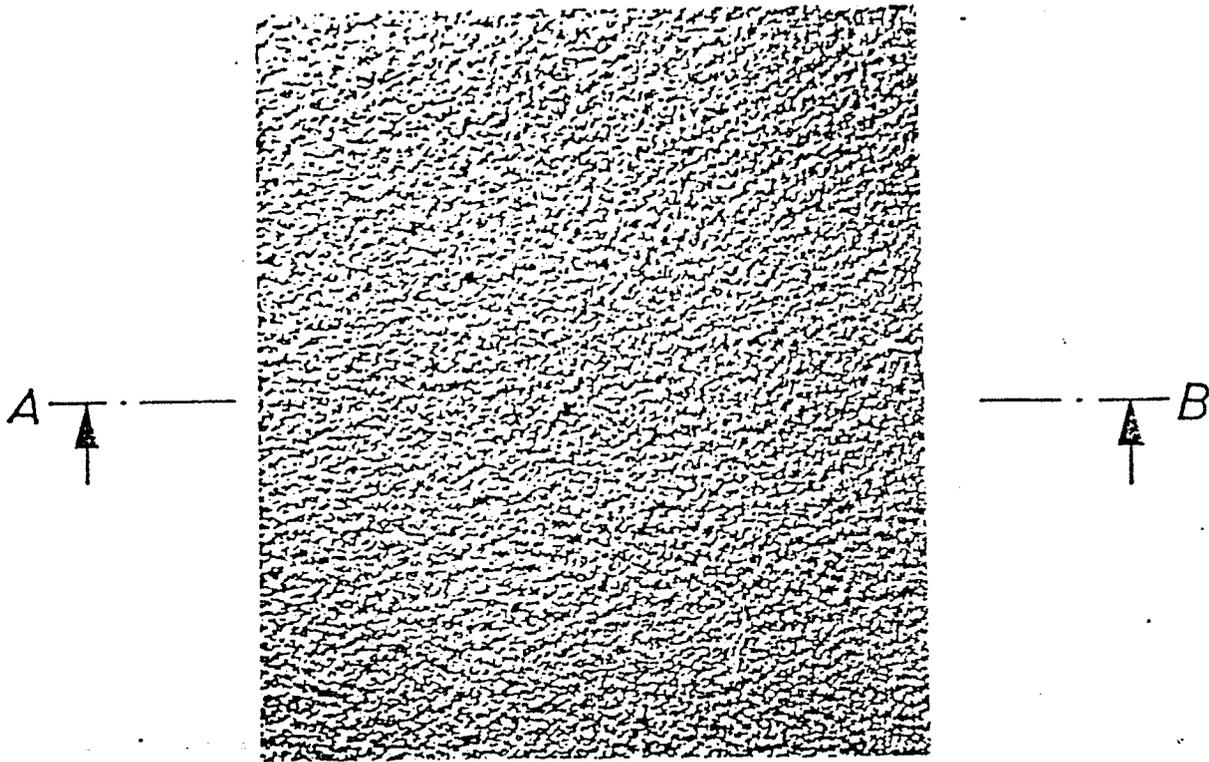


Fig. 1a

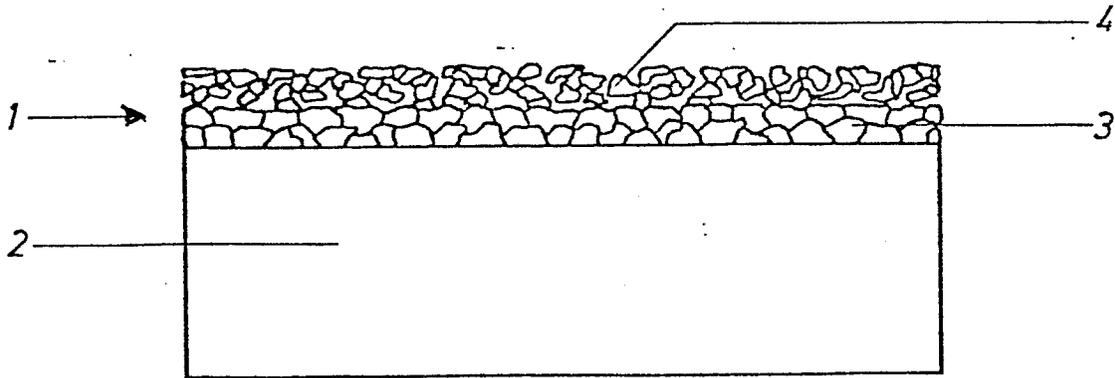


Fig. 1b