

①9



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

①1

Veröffentlichungsnummer:

**0 094 577
B1**

①2

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④5

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
13.05.87

⑤1

Int. Cl. 4: **C 25 B 11/04**

②1

Anmeldenummer: **83104513.3**

②2

Anmeldetag: **07.05.83**

⑤4

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

③0

Priorität: **15.05.82 DE 3218429**

④3

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.11.83 Patentblatt 83/47

④5

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
13.05.87 Patentblatt 87/20

⑧4

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

⑤6

Entgegenhaltungen:
**EP - A - 0 067 975
FR - A - 2 322 939
FR - A - 2 323 777
FR - A - 2 371 528
FR - A - 2 418 027
GB - A - 2 046 795
US - A - 3 150 011**

⑦3

Patentinhaber: **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: **Heinen, Gerhard, Dr., W.C. Heraeus GmbH
Zentralbereich Patente und Lizenzen
Heraeusstrasse 12-14, D-6450 Hanau (DE)**

EP 0 094 577 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein 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 Nickel-Unterschicht mit einer Mindeststärke von 30 µm und einer darauf befindlichen Raney-Nickel-Aktivierungs-Deckschicht, aus welcher Deckschicht anschliessend das Aluminium ausgelaugt wird.

Es ist bekannt, bei handelsüblichen Kathoden eine Aktivierungsschicht aus Raney-Nickel aufzuwalzen. 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, die erst nach der Beschichtung in die gewünschte Kathodenform gebracht werden können, wodurch ebenfalls ein Abplatzen der Beschichtung an gekrümmten Kathodenbereichen nicht auszuschliessen ist.

Weiterhin ist aus der FR-OS 2 418 027 eine Elektrode mit einem aus Eisen oder Eisenlegierung bestehendem Substrat mit einer elektrolytisch aufgetragenen Nickel-Unterschicht bekannt, das in einer zusätzlich aufgetragenen Nickel-Oberschicht eingebettete poröse Nickelpartikel enthält; die Porosität der Oberschicht liegt vorzugsweise zwischen 35 und 85%. Die Nickelpartikel werden zunächst in Form von Raney-Nickellegierungen eingebettet und dann deren Aluminium-Anteil mittels Lauge herausgelöst. Die Elektrode wird vorzugsweise als Kathode in der Chloralkali-Elektrolyse, unter anderem nach dem Membranverfahren, eingesetzt.

Aus der GB-OS 2 046 795 ist eine Nickel-Elektrode mit poröser Oberfläche bekannt, bei der ein Stahlsubstrat mit einer haftvermittelnden Nickel-Sinterschicht versehen ist, auf die elektrolytisch eine Nickel/Zink-Legierung aufgebracht wird; der Zinkanteil wird anschliessend herausgelöst. Aus dieser Druckschrift ist es weiterhin bekannt, beim Einsatz von Beta-Aluminiumoxyd-Substraten die Nickelschicht durch ein Plasma-Strahl-Verfahren aufzuspritzen.

Aus der US-PS 3 150 011 ist die Herstellung einer Elektrode mit Eisen als Substrat bekannt, die mit Nickel beschichtet und gesintert wird. Nach Aufbringen und Sintern einer Nickel-Raney-Legierung in Pulverform wird der Aluminiumanteil durch Kalilauge herausgelöst, so dass eine Wasserstoff-Diffusions-Elektrode mit ausreichender Porosität entsteht.

Aus der FR-OS 2 323 777 ist es bekannt, durch ein Plasmastrahlverfahren ein Gemisch von Nickel und Aluminium auf ein Metallsubstrat aufzubringen, aus dem der Aluminium-Anteil anschliessend durch Auslaugen herausgelöst wird.

Eine solche alleinige Raney-Nickelbeschichtung kann nur einen teilweisen Schutz des Substrats vor Korrosion gewähren.

Weiterhin ist es aus der FR-OS 2 322 939 bekannt, auf ein Metallsubstrat Nickel bzw. Nickellegierungen durch Plasmastrahlverfahren aufzubringen.

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 auf den Träger eine bis zu 60 µm dicke, dichte Nickel-Unterschicht, auf diese eine 20 bis 60 µm dicke Deckschicht aus einem Pulvergemisch aus Nickel und Aluminium mit einem Aluminiumgehalt von 10 bis 50% jeweils mittels Plasmastrahlverfahren aufgespritzt werden wobei die Deckschicht eine Porosität im Bereich von 10 bis 50% aufweist.

Als vorteilhaft erweist sich die erzielbare niedrige Wasserstoffüberspannung, die zu einer erheblichen Stromersparnis im praktischen Betrieb führt.

Weitere vorteilhafte Ausführungsformen des erfindungsgemässen Verfahrens 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, nach dem 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 Aluminiumgehalt von 10 bis 50%, Rest Nickel, aufgespritzt wird, aus der anschliessend das Aluminium ausgelaugt wird. Zur Auslaugung des Aluminiums wird vorzugsweise 1 n NaOH verwendet. 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 auf 50 Teilen Nickel und 50 Teilen Aluminium einer Korngrösse im Bereich von 10 bis 60 µm bewährt.

Die erfindungsgemäss hergestellten Kathoden zeigten bei einer 3-wöchigen stromlosen Lagerung in einer Diaphragmazellenlauge 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 Nickel-Schicht teilweise ab-

platzte. 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 erfindungsgemäss hergestellten Kathoden bei 10 kA/m² ein um etwa 50 bis 100 mV geringeres Potential aufweisen, was zu erheblichen Energieeinsparungen beim Einsatz der erfindungsgemäss hergestellten Kathoden in der Chloralkali-Elektrolyse führt. Das niedrige Wasserstoffpotential erfindungsgemäss hergestellter Kathoden, das bei 10 kA/m² 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 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 erfindungsgemäss hergestellten 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-Pulvergemisches 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.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Kathode für die Chloralkali-Elektrolyse, insbesondere Elektrolyse nach dem Diaphragma- oder Membranverfahren, mit einer auf einem Träger (2) aus Weicheisen oder Stahl aufgebrachten Nickel-Unterschicht (3) mit einer Mindeststärke von 30 µm und einer darauf befindlichen Raney-Nickel-Aktivierungs-Deckschicht (4), aus welcher Deckschicht anschliessend das Aluminium ausgelaugt wird, wobei auf den Träger (2) eine bis zu 60 µm dicke, dichte Nickel-Unterschicht (3), auf diese eine 20 bis 60 µm dicke Deckschicht (4) aus einem Pulvergemisch aus Nickel und Aluminium mit einem Aluminiumgehalt von 10 bis 50% jeweils mittels Plasmastrahlverfahren aufgespritzt werden und wobei die Deckschicht eine Porosität im Bereich von 10 bis 50% aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zum Aufspritzen der Deckschicht (4) anstelle des Pulvergemisches aus Aluminium und Nickel ein Pulvergemisch aus Nickel- und Zink-Pulver verwendet wird und anschliessend das Zink ausgelaugt wird.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Aluminium aus der Deckschicht (4) mittels Natronlauge oder Kalilauge ausgelaugt wird.

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger (2) vor der Beschichtung in die gewünschte Kathodenform verformt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zum Aufspritzen der Nickel-Unterschicht (3) Pulver mit einer Korngrösse im Bereich von 10 bis 60 µm verwendet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zum Aufspritzen der Deckschicht (4) ein Gemisch aus Nickel und Aluminium-Pulver einer Korngrösse im Bereich von 10 bis 60 µm verwendet wird.

Claims

1. Methode for the production of a cathode for chloro-alkali electrolysis, in particular electrolysis by the diaphragm or membrane methode, com-

prising an underlayer (3) of nickel having a minimum thickness of 30 μm applied on a carrier (2) of mild steel or steel, and an overlying Raney nickel activating covering layer (4) from which covering layer the aluminium is dissolved subsequently, the carrier (2) having sprayed on to it a dense nickel underlayer (3) of a thickness of up to 60 μm , the latter having sprayed on to it a covering layer (4) of a thickness of 20 to 60 μm formed by a mixture of nickel and aluminium powders having a proportion of aluminium of 10 to 50%, by means of plasma jet methods in each case, the covering layer having a porosity within the range from 10 to 50%.

2. Method according to claim 1, characterised in that use is made of a pulverulent mixture of nickel and zinc powders for the spraying-on of the covering layer instead of the pulverulent mixture of aluminium and nickel, and that the zinc is subsequently extracted.

3. Method according to claims 1 and 2, characterised in that the aluminium is dissolved out of the covering layer (4) by means of soda lye or potash lye.

4. Method according to claims 1 to 3, characterised in that the carrier (2) is formed into the required cathode shape prior to the coating operation.

5. Method according to claim 1, characterised in that powder of a particle size within the range from 10 to 60 μm is utilized for the spraying-on of the nickel underlayer (3).

6. Method according to claim 1, characterised in that a mixture of nickel and aluminium powders having a particle size within the range from 10 to 60 μm is utilised for the spraying-on of the covering layer (4).

Revendications

1. Procédé pour la fabrication d'une cathode pour l'électrolyse des chlorures alcalins, en parti-

culier selon le procédé avec diaphragme ou membrane, comportant une sous-couche (3) de nickel d'une épaisseur minimale de 30 μm appliquée sur un support (2) en fer doux ou en acier et une couche de recouvrement d'activation (4) en nickel de Raney se trouvant par-dessus ladite sous-couche, l'aluminium étant ensuite extrait de ladite couche de recouvrement, dans lequel on applique par projection sur le support (2) une sous-couche (3) dense de nickel d'une épaisseur allant jusqu'à 60 μm , par-dessus celle-ci une couche de recouvrement (4) de 20 à 60 μm d'épaisseur d'un mélange en poudre de nickel et d'aluminium ayant une teneur en aluminium de 10 à 50%, chaque fois au moyen d'un procédé au jet de plasma, et la couche de recouvrement présente une porosité dans la gamme de 10 à 50%.

2. procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise pour la projection de la couche de recouvrement (4) un mélange de poudre de nickel et de poudre de zinc au lieu du mélange en poudre d'aluminium et de nickel.

3. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on extrait l'aluminium de la couche de recouvrement (4) par la lessive de soude ou la lessive de potasse.

4. Procédé selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le support (2) est façonné dans la forme de cathode désirée avant le revêtement.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise pour la projection de sous-couche de nickel (3) des poudres d'une grosseur de grains de 10 à 60 μm .

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise pour la projection de la couche de recouvrement (4) un mélange de poudre de nickel et de poudre d'aluminium d'une grosseur de grains de 10 à 60 μm .

45

50

55

60

65

4

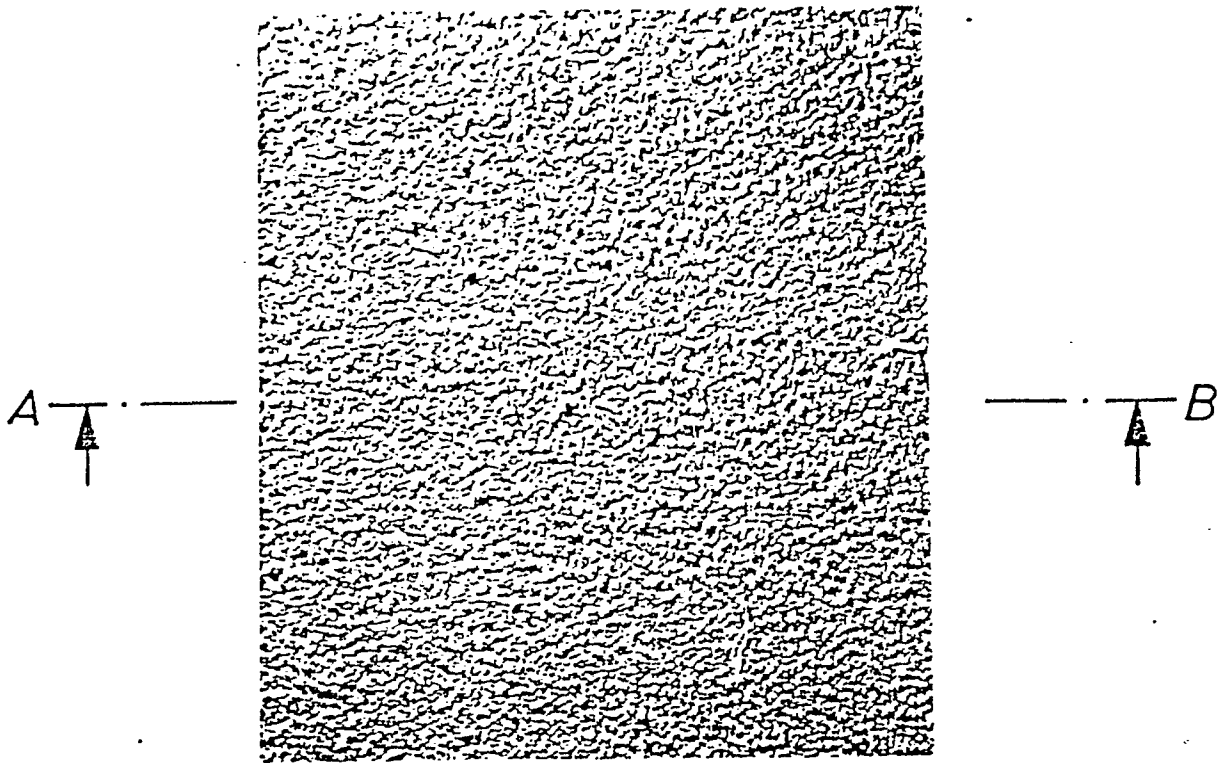


Fig. 1a

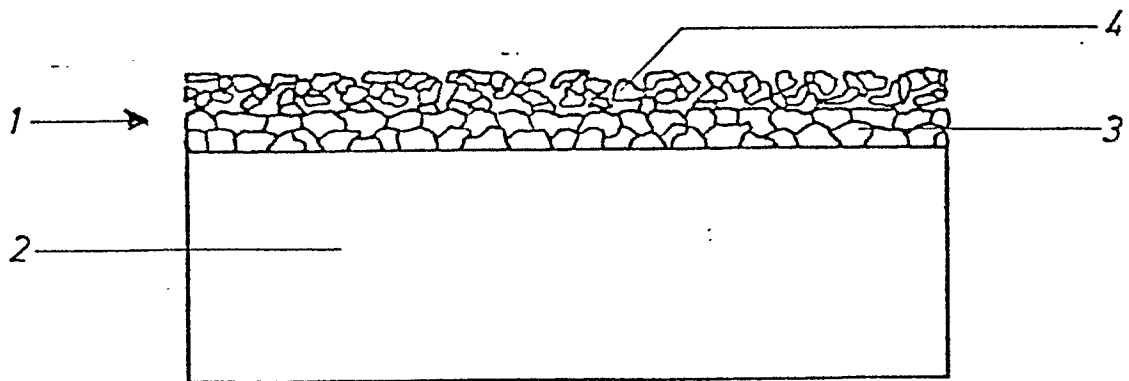


Fig. 1b