

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 84105869.6

51 Int. Cl.³: **C 25 B 13/04**
// C25B1/10

22 Anmeldetag: 23.05.84

30 Priorität: 24.05.83 DE 3318758

71 Anmelder: **Kernforschungsanlage Jülich Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Postfach 1913, D-5170 Jülich (DE)**

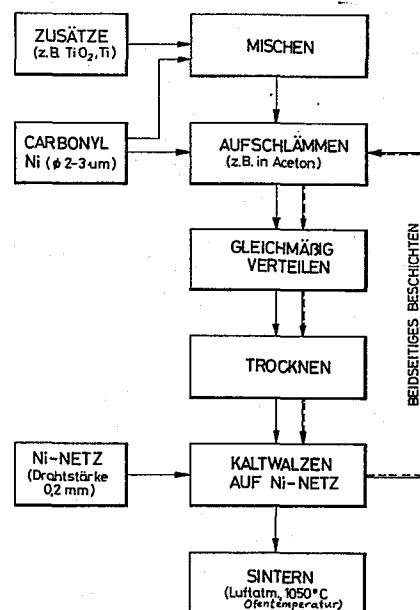
43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 28.11.84
Patentblatt 84/48

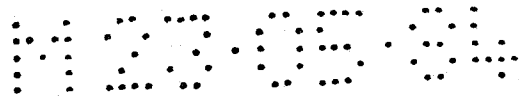
72 Erfinder: **Malinowski, Peter, Dr., Märkische Strasse 2, D-5170 Jülich (DE)**
Erfinder: **Divisek, Jiri, Dr., Gutenbergstrasse 34, D-5170 Jülich (DE)**

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

54 **Diaphragma auf Nickeloxiddbasis und Verfahren zur Herstellung desselben.**

57 Ein oxidkeramisches Diaphragma auf NiO-Basis für die alkalische Wasserelektrolyse enthält gemäss der Erfindung in der porösen NiO-Schicht 0,5 bis 10 Gew.-% Titan (in oxidierter Form; bezogen auf die Oxidmasse). Solche Diaphragmen werden insbesondere durch oxidierendes Sintern einer auf einen Nickelträger, insbesondere Nickelnetz, aufgedruckten Nickelpulvermasse erhalten, indem zum Ausgangspulver Titan in Form von Titan, Titanoxid oder Titanverbindung zugesetzt wird, das nach der Brennbehandlung in oxidischer Form vorliegt. Gegebenenfalls kann auch eine bereits gesinterte poröse Masse aus Nickel oder Nickeloxid mit Titanverbindung imprägniert und unter Umwandlung des Titananteils oxidierend gebrannt werden.





0126490

Kernforschungsanlage Jülich
Gesellschaft mit beschränkter Haftung

- 1 -

Diaphragma auf Nickeloxidbasis und Verfahren
zur Herstellung desselben

Die Erfindung bezieht sich auf ein Diaphragma auf Nickeloxidbasis für alkalische Wasserelektrolyse sowie auf ein Verfahren zur Herstellung desselben.

5

Die alkalische Wasserelektrolyse erfolgt im allgemeinen bei relativ niedrigen Temperaturen (unter 90 °C), die wegen der geringen chemischen Beständigkeit der üblicherweise angewandten Asbest-Diaphragmen in heißer KOH gewählt werden müssen. Diese niedrigen Temperaturen sind sowohl thermodynamisch als auch kinetisch nachteilig: Dadurch ist eine unnötig hohe Elektrolysespannung erforderlich, und der ganze Prozeß erscheint aus energetischen Gründen unwirtschaftlich.

10

15

Aus diesem Grunde wurden in jüngster Zeit zahlreiche Versuche unternommen, entweder die Asbestbeständigkeit in heißer KOH zu verbessern oder andere Diaphragmamaterialien zu finden.

20

So wurde dem KOH-Elektrolyten Kaliumsilikat zugesetzt, um die Asbestlöslichkeit in KOH zu vermindern (R.L.Vic et al in Hydrogen Energy Progress IV, 4th WHE Conference, 13-17 Juni 1982, Kalifornien, S. 129 - 140). Es ist klar, daß diese Maßnahme nicht als endgültig befriedigend

25

angesehen werden kann.

- Von den gleichen Autoren wurde auch ein Diaphragma aus teflon-gebundenem Kaliumhexatitanat verwendet, das ursprünglich von Energy Res. Corp. entwickelt worden ist (s. auch M.S. Casper, "Hydrogen Manufacture by Electrolysis, Thermal Decomposition and Unusual Techniques", Noyes Data Corp., Park Ridge, 1978, S. 190). Dieses Diaphragma ist jedoch nicht sonderlich preiswert, und der vom Diaphragma herrührende Spannungsabfall ist mit dem von Asbestdiaphragmen vergleichbar (vgl. M.S. Casper).
- Im Int.J. Hydrogen Energy 8, (1983), S. 81-83, wird ein anderer Separator für alkalische Wasserelektrolyse beschrieben, der aus mit polysulfongebundener Polyantimonsäure besteht, die als Ionenaustauscher wirkt. Dieser noch in Entwicklung begriffene Separator ist jedoch noch nicht verfügbar. Ein wesentlicher Nachteil desselben ist auf alle Fälle sein hoher elektrischer Membranwiderstand von 1,0 bis 0,8 $\Omega \text{ cm}^2$ bei Zimmertemperatur.
- Es wurden daher weitere Diaphragmen mit geringerem elektrischen Widerstand hergestellt, wie z.B. ein Diaphragma aus gesinterter Oxidkeramik (J. Fischer, H. Hofmann, G. Luft, H. Wendt: Seminar "Hydrogen as Energy Vector", Commission Europ. Comm., 3-4. Oct. 1978, Brüssel, S. 277 - 290). Dieses Diaphragma zeichnet sich zwar durch sehr

- 3 -

gute Widerstandswerte aus ($0,027$ bis $0,27 \Omega \text{ cm}^2$ bei 25°C), die Herstellung ist jedoch nicht einfach und umfaßt

- 5 i) die Erzeugung eines geeigneten Oxidmaterials, wie ZrO_2 , BaTiO_3 , $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ usw., das als Hauptkomponente der porösen Schicht wirksam ist; und
- ii) ein Zusammensintern der Pulver bei hohen Temperaturen zwischen 1300 bis 1700°C .

- 10 Ferner wurden poröse metallische Diaphragmen aus gesintertem Nickel vorgeschlagen (P. Perroud, G. Terrier: "Hydrogen Energy System", Proc. 2nd WHE Conference, Zürich 1978, S. 241). Diese haben einen sehr geringen elektrischen Widerstand
- 15 und sind auch mechanisch stabil und preisgünstig. Der große Nachteil besteht allerdings darin, daß dieses Diaphragma ebenso wie die Elektroden auch elektronenleitend ist und bei kompakter Bauweise eine zu große Kurzschlußgefahr besteht.

- 20 Um diese störende Elektronenleitfähigkeit zu vermeiden, wurden von der Anmelderin poröse Nickeloxiddiaphragmen entwickelt (DE-OSen 29 27 566 und 30 31 064), die durch Oxidation von Sinter-
- 25 metall bei erhöhter Temperatur (DE-OS 29 27 566) oder einfacher durch oxidierendes Brennen einer auf einen Träger gepreßten Nickelpulverschicht (DE-OS 30 31 064) erhalten werden. Diese NiO-Diaphragmen besitzen hervorragende Eigenschaften
- 30 als Separatoren für die alkalische Wasserelektrolyse.

Die nach dem vereinfachten Herstellungsverfahren

erhaltenen Diaphragmen wurden seitdem wiederholt bei den verschiedensten Elektrolyseversuchen angewandt und haben sich sehr gut bewährt. So wurde ihre Langzeitstabilität bei der alkalischen Wasserelektrolyse überprüft, wobei der bisher längste Versuch über 8000 Stunden (bei 120 °C) dauerte. Auch nach dieser Zeit waren die Diaphragmen noch intakt. Thermodynamische Überlegungen legen allerdings die Vermutung nahe, daß diese Diaphragmen nach einer gewissen hinreichend langen Zeit auf der kathodischen Seite entweder durch die Kathode selbst oder durch den entstandenen Wasserstoff zu metallischem Nickel reduziert werden können. Diesem thermodynamisch bedingten Effekt steht nur eine kinetisch bedingte Hemmung entgegen, die nach einer bisher unbekannten Zeit nachlassen muß. Diese kann für die Zwecke einer Wasserelektrolyse durchaus hinreichen, es verbleibt jedoch eine gewisse Unsicherheit.

Daß diese Bedenken zurecht bestehen, zeigt folgender Versuch:

Ein gemäß der DE-OS 30 31 064 hergestelltes Diaphragma wurde bei 200 °C einer Wasserstoffatmosphäre ausgesetzt. Dabei wurde eine allmähliche Reduktion des NiO zu Ni beobachtet, die nach 1500 Stunden sprunghaft zunahm, so daß nach 2000 Stunden das gesamte NiO vollständig reduziert war.

Im Temperaturbereich von 140 bis 170 °C verläuft diese Reduktion zwar bedeutend langsamer, sie ist jedoch auch hier merklich, wie aus Fig. 1 zu erkennen ist: Nach 2000 Stunden sind vom Diaphragma 7 % des im NiO enthaltenen Sauerstoffs entfernt. (Die Stabilisierung findet nach ca. 4500 h statt, wobei ca. 10 % des Sauerstoffs entfernt werden).

Einen solchen reduktiven Angriff durch Wasserstoff unterliegen keramische Diaphragmen aus thermodynamisch stabilen Oxidverbindungen, wie z.B. ZrO_2 , $BaTiO_3$, $K_2Ti_6O_{13}$ usw. (s.o.) zwar nicht, die Herstellung solcher Diaphragmen ist jedoch mit den bereits oben erwähnten Nachteilen, insbesondere sehr hohen Herstellungstemperaturen, verbunden, und sie werden in 10 N KOH bei erhöhter Temperatur mit der Zeit angegriffen.

Das "in situ" erzeugte NiO-Diaphragma gemäß der DE-OS 30 31 064 ist dagegen laugebeständig und seine Herstellung geht nicht nur von einer billigen Ausgangssubstanz aus, sondern bietet auch den entscheidenden technologischen Vorteil, daß die exotherme Reaktion



erst bei der Herstellung des Diaphragmas abläuft. Dadurch kommt es lokal zu einer beträchtlichen Temperaturerhöhung und die äußere Herstellungstemperatur kann lediglich bei 1000 °C liegen, was vorteilhaft ist. Dabei entfällt ferner - bedingt durch den Herstellungsprozeß (oxidierende Sinterung) - die Notwendigkeit, eine inerte Atmosphäre aufrechtzuerhalten, was ebenfalls eine deutliche Erleichterung bedeutet.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, die Reduktionsstabilität der Nickeloxiddiaphragmen

unter den Bedingungen der alkalischen Wasserelektrolyse zu verbessern.

5 Das zu diesem Zweck entwickelte erfindungsgemäße Diaphragma auf Nickeloxidbasis ist gekennzeichnet durch einen Gehalt an 0,5 bis 10 Gew.% Titan (in oxidierten Form; bezogen auf die Oxidmasse).

10 Es hat sich nämlich überraschend gezeigt, daß die Reduktionsstabilität der NiO-Diaphragmen außergewöhnlich erhöht war, wenn dem Nickelpulver bei der Herstellung des Diaphragmas TiO_2 in Mengen von 1 bis 20 Gew.% (bezogen auf die Summe von metallischem Nickel und Titandioxid) zugesetzt
15 wurde. Besonders zweckmäßig war eine Titanbeimischung von 2 bis 10 Gew.%, insbesondere von 5 Gew.% (jeweils Titanoxid, bezogen auf die Summe von metallischem Nickel und TiO_2).

20 Die Korngröße des zugemischten Pulvers sollte mit der des Nickelpulvers etwa vergleichbar oder kleiner sein, um eine gleichmäßige Verteilung des Titans über die Oxidmasse zu gewährleisten.

25 An Stelle von Titanoxid kann der Nickelpulvermasse bei der Herstellung des Diaphragmas auch Titan in metallischer Form oder auch als Verbindung zugemischt werden, die bei der oxidierenden
30 Sinterbehandlung in Titanoxid übergehen. Gegebenenfalls kann auch ein bereits erzeugtes Nickeloxiddiaphragma mit einer Titanverbindung imprägniert werden, die durch Nachbrennen in oxidierte Form umgewandelt wird.

35 Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert, wobei auf die angefügten Zeichnungen Bezug genommen wird; es zeigen:

Figur 1 Kurven für die Reduktionsanfälligkeit von Nickeloxiddiaphragmen in Wasser-

- 7 -

stoffatmosphäre bei Temperaturen
von 140 bis 170 °C;

Figur 2 Kurven für den Langzeitgewichtsverlust
von keramischen Diaphragmen in 10 N KOH
bei 120 °C und

Figur 3 ein Fließbild, daß die einzelnen
Verfahrensschritte bei einer Herstellung
von erfindungsgemäßen Nickeloxiddiaphragmen
wiedergibt.

Beispiel 1

Es wurde ein keramisches Diaphragma auf NiO-Basis
gemäß der DE-OS 30 31 064 unter Zusatz von TiO_2
hergestellt. Diese Herstellung umfaßt die in
Fig. 3 angegebenen Einzelschritte:

Handelsübliches Carbonylnickelpulver (INCO-255;
Korngröße 2 bis 3 μm) wurde mit 10 Gew.% (bezogen
auf die Pulvermischung, d.h. $\text{Ni} + \text{TiO}_2$) handels-
üblichem TiO_2 der Fa. Merck gemischt und die
Mischung in Aceton aufgeschlämmt auf eine glatte
Oberfläche gleichmäßig verteilt. Nach Verdampfen
des Suspensionsmittels wurde die so entstandene
Schicht auf ein Ni-Netz (Drahtstärke 0,2 mm,
Maschenweite 0,25 mm) kalt aufgewalzt. Die Ver-
fahrensweise wurde wiederholt, um die zweite
Seite des Nickelnetzes ebenfalls mit einer Pulver-
schicht zu versehen. - Die gleichmäßig verteilte
Pulverschicht kann im übrigen auch ohne jedes
Suspensionsmittel nach herkömmlichem Verfahren
erhalten werden.

- 8 -

- 8 -

Schließlich wurde die Anordnung ca. 20 Minuten lang in Luft bei 1050 °C gesintert.

Die vorteilhaften physikalischen Eigenschaften des so entstandenen Diaphragmas, wie elektrischer Widerstand, mechanische Stabilität, Porosität oder Dicke waren im Vergleich zu denjenigen von Diaphragmen gemäß der DE-OS 30 31 064 keinesfalls verschlechtert.

10

Die chemische Stabilität war jedoch sehr stark verbessert, wie aus Fig. 1 und 2 ersichtlich ist: Die Sauerstoffabnahme in reiner Wasserstoffatmosphäre bei 140 bis 170 °C ist nicht mehr meßbar während der ersten 2000 h, was auf eine enorm erhöhte Reduktionsstabilität hindeutet. Im Vergleich dazu verliert z.B. ein Diaphragma aus reinem NiO in 2000 Std. 7 % des Sauerstoffs und sogar ein mit Al_2O_3 -Zusatz stabilisiertes Diaphragma verliert in der gleichen Zeit immer noch ca. 1,5 % des Sauerstoffgehaltes. Analog dazu ist auch die bereits an sich ausgezeichnete chemische Stabilität in heißer KOH weiter erhöht: Wie Fig. 2 zeigt, beträgt der Gesamtgewichtsverlust nach 2000 Stunden in 10 N KOH bei 120 °C nur 0,3 %. Im Vergleich dazu verliert ein reines NiO-Diaphragma 0,8 %, ein BaTiO_3 -Diaphragma 2 % und ein mit 5 % Al_2O_3 gemischtes Diaphragma 8 % des Gesamtgewichtes, was dem Al_2O_3 zuzuschreiben ist.

Diese positive Wirkung der Zugabe von Titanoxid macht sich bereits ab 1 bis 2 Gew.% TiO_2 bemerkbar.

- 9 -

Beispiel 2

Dem Ni-Pulver wurden vor dem Aufschlämmschritt
8 Gew.% metallisches Ti (bezogen auf die Pulver-
5 Mischung) von annähernd gleicher Korngröße wie
Ni zugegeben. Die nachfolgenden Herstellungsschritte
waren die gleichen wie in Beispiel 1. Nach der
oxidierenden Sinterung lagen sowohl Nickel als
auch Titan in oxidischer Form vor. Dieses Diaphragma
10 besaß die gleichen Eigenschaften wie das von
Beispiel 1 in Bezug auf die Reduzierbarkeit
in H_2 -Atmosphäre.

Vergleichsbeispiel

15 Zum Ni-Pulver wurden vor dem Aufschlämmen 50 %
 TiO_2 zugegeben. Im übrigen entsprach die Herstellung
derjenigen von Beispiel 1. Das so hergestellte
Diaphragma zeigte in 10 N KOH bei 120 °C bereits
20 nach 500 Stunden einen Gewichtsverlust von ins-
gesamt 10 %.

Daraufhin wurde dieser Versuch abgebrochen und
festgestellt, daß mit einer solchen TiO_2 -Beimischung
25 erzeugte NiO-Diaphragmen für die alkalische
Wasserelektrolyse ungeeignet sind, auch wenn
die Reduktionseigenschaften (gemessen als Ge-
wichtsabnahme in Wasserstoffatmosphäre bei 140
bis 170 °C) sehr gut sind und denjenigen eines
30 Diaphragmas gemäß Beispiel 1 nicht nachstehen.

Diese negative Wirkung einer zu hohen TiO_2 -Zugabe
macht sich bereits ab 20 Gew.% TiO_2 (entspricht
10 Gew.% Ti, bezogen auf die oxidierte Masse)
35 bemerkbar.

- 1 -

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Diaphragma auf Nickeloxidbasis für alkalische Wasserelektrolyse, g e k e n n z e i c h n e t d u r c h einen Gehalt an 0,5 bis 10 Gew.% Titan (in oxidierten Form; bezogen auf die Oxid-
5 masse).
2. Diaphragma nach Anspruch 1, g e k e n n z e i c h - n e t d u r c h einen Titangehalt von 1 bis 5 Gew.%, insbesondere 2,5 Gew.%.
10
3. Diaphragma nach Anspruch 1 oder 2, g e k e n n - z e i c h n e t d u r c h ein gerüstgebendes Gitter aus anoxidiertem Nickel.
- 15 4. Diaphragma nach einem der vorangehenden Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß es durch oxidierendes Brennen einer titanhaltigen Nickelpulverschicht auf einem insbesondere durch Nickelnetz gebildeten Träger erhalten worden
20 ist.
5. Verfahren zur Herstellung eines Diaphragmas nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei dem eine preßverdichtete Nickelpulverschicht
25 auf einem Träger, insbesondere auf Nickelnetz einer oxidierenden Sinterbehandlung bei erhöhter Temperatur, insbesondere um etwa 1000 °C, unter-
worfen wird, bis eine für die Verwendung als

Diaphragma ausreichende elektrische Isolierwirkung erreicht ist, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man der zu sinternden Nickelpulvermasse bis zu 13 Gew.% Titan (bezogen auf die Summe
5 von Titan und Nickel) in Form von metallischem Titan, Titanoxid oder Titanverbindung in möglichst gleichmäßiger Verteilung zusetzt oder das nach der oxidierenden Sinterbehandlung erhaltene Nickeloxiddiaphragma mit einer Titanverbindung
10 imprägniert und einer abschließenden Brennbehandlung zur Umwandlung des Titans in oxidierte Form unterwirft.

FIG. 1

ABNAHME DES
SAUERSTOFFS
[GEW. %]



10

5

0

0

NiO

NiO + 5 GEW. % Al_2O_3

NiO + 10 GEW. % TiO_2

ZEIT [h]

2000

1500

1000

500

1/3

0126490

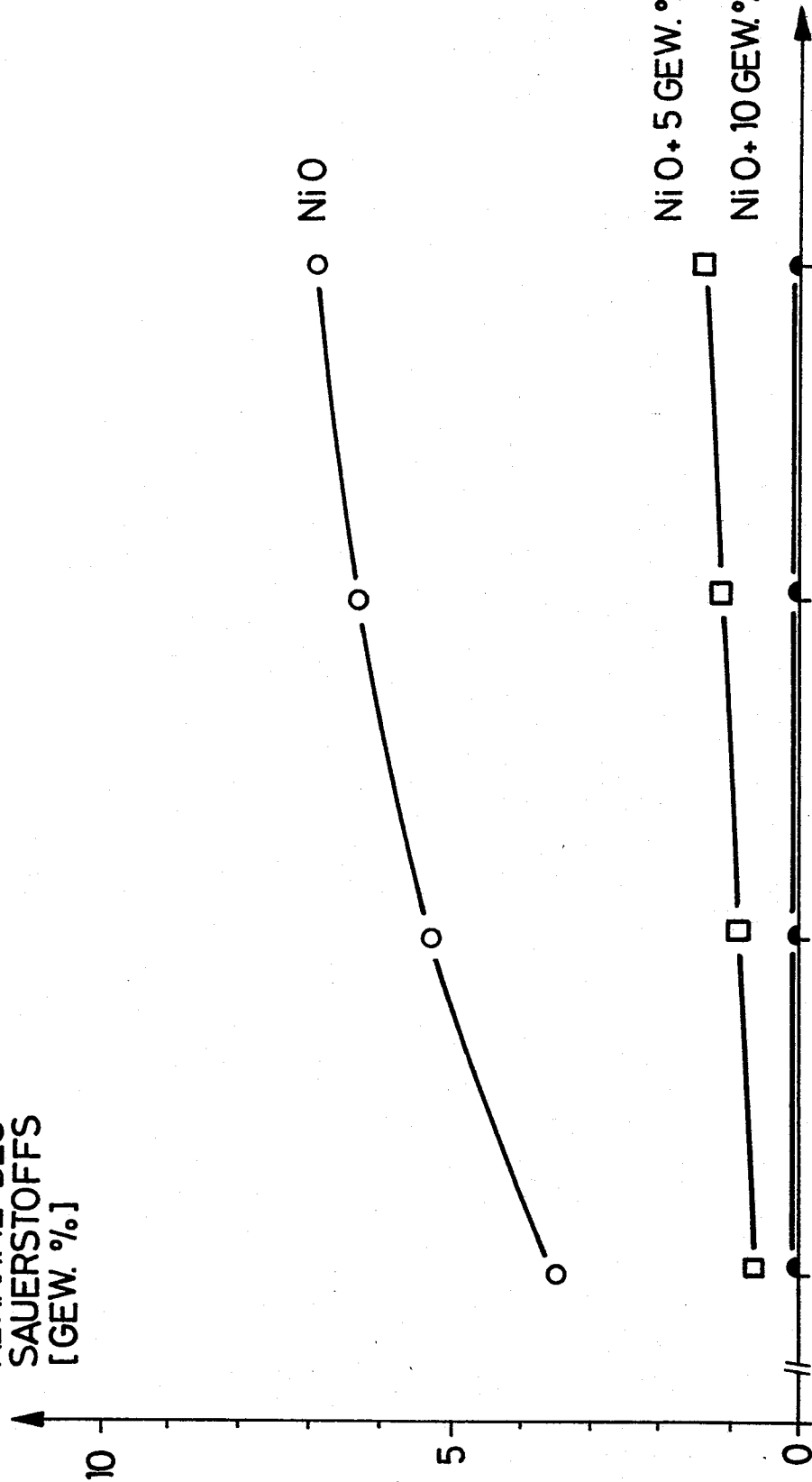


FIG. 2

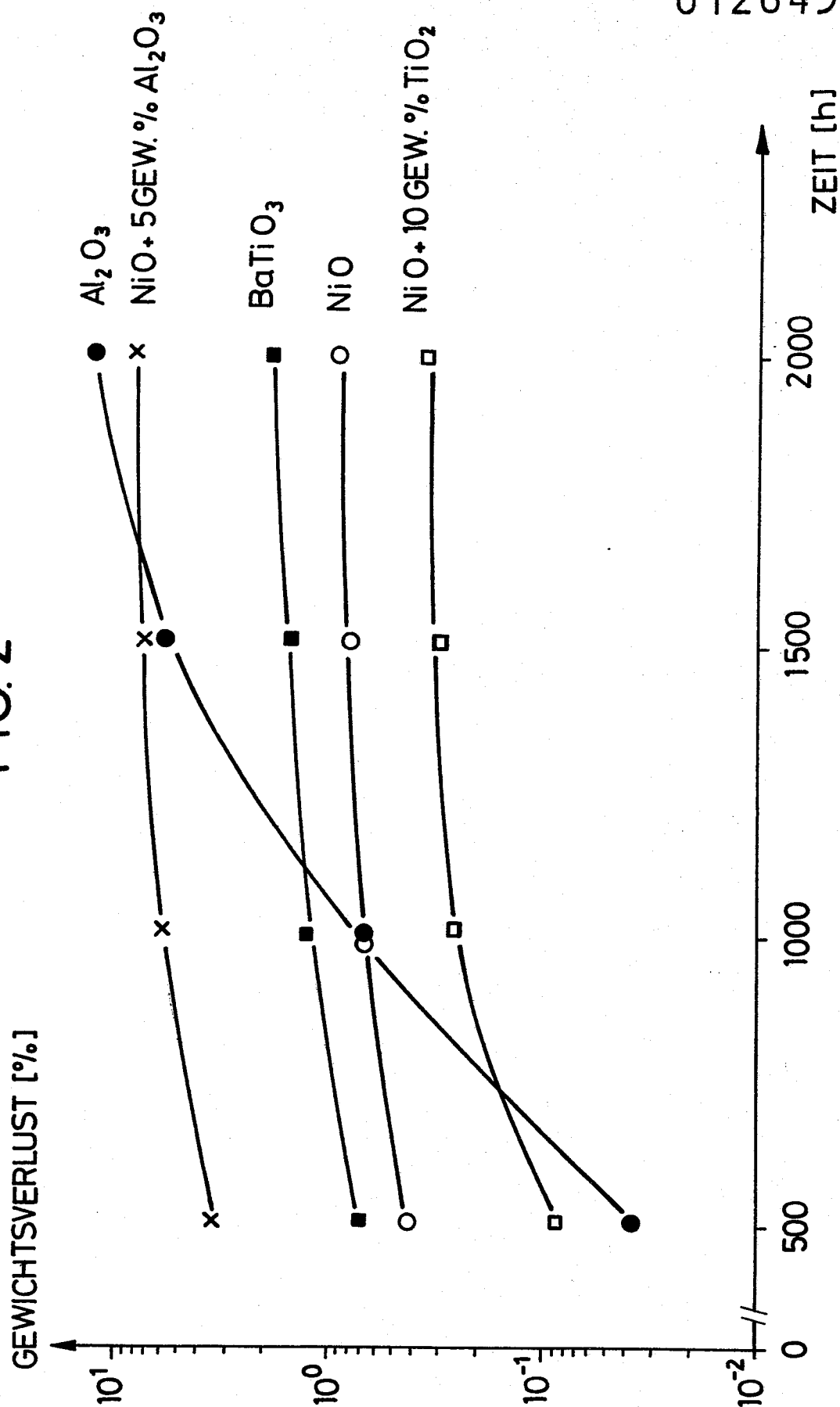
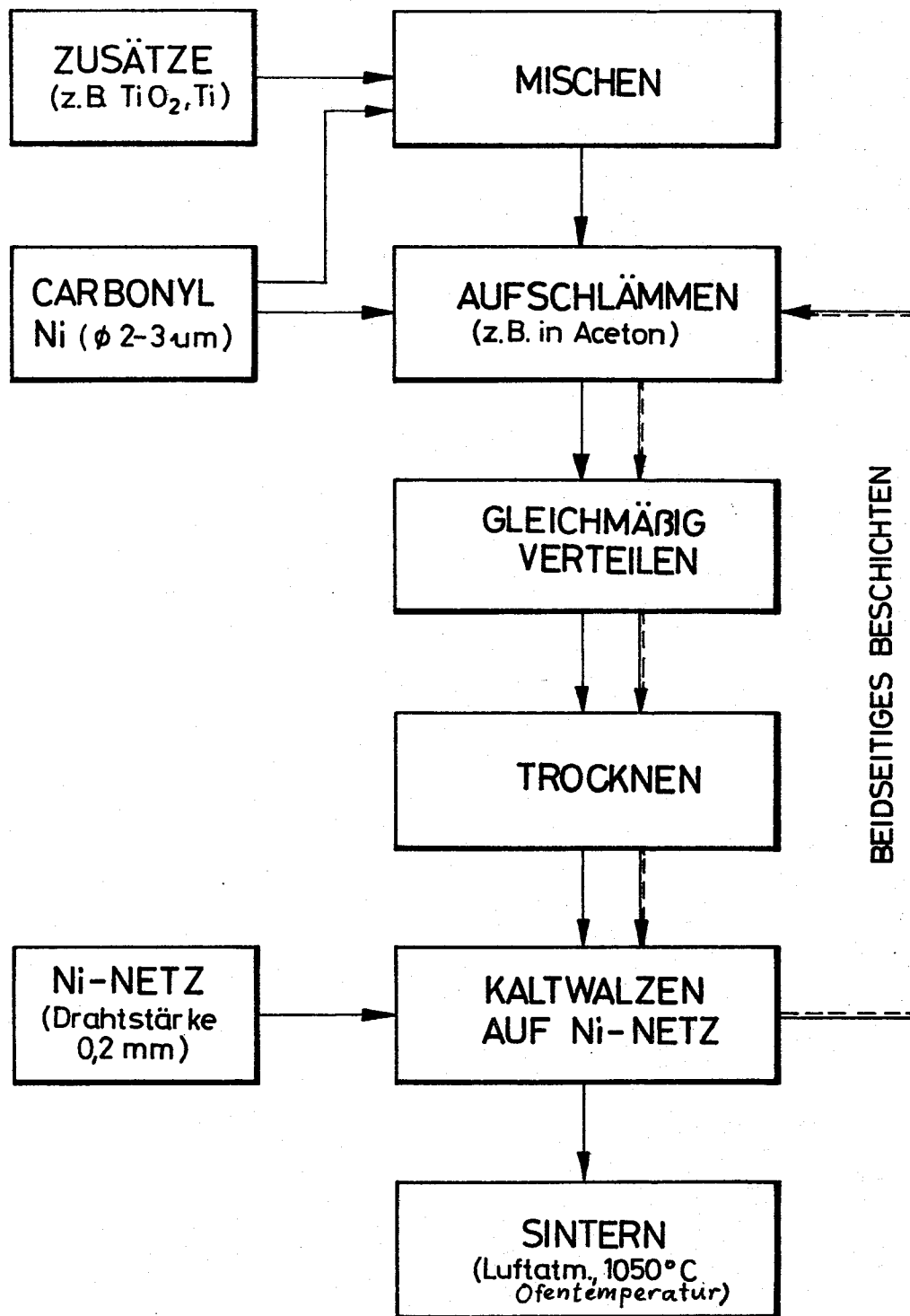


FIG. 3





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0126490

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 84105869.6
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
A	AT - B - 343 146 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED) * Patentanspruch 1 *	1	C 25 B 13/04// C 25 B 1/10
--			
A,D	DE - A1 - 3 031 064 (KERNFORSCHUNGSANLAGE JULICH GMBH) * Patentansprüche 1,2,5-7,9; Seiten 3-5 *	-1,3,5	
--			
A,D	DE - A1 - 2 927 566 (KERNFORSCHUNGSANLAGE JULICH GMBH) * Patentansprüche 1-5; Seiten 3-6 *	-1,3,5	

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
			C 25 B
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 13-07-1984	Prüfer HEIN
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			