

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 84105859.7

51 Int. Cl.³: C 25 B 11/06

22 Anmeldetag: 23.05.84

30 Priorität: 21.06.83 DE 3322169

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 27.12.84 Patentblatt 84/52

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

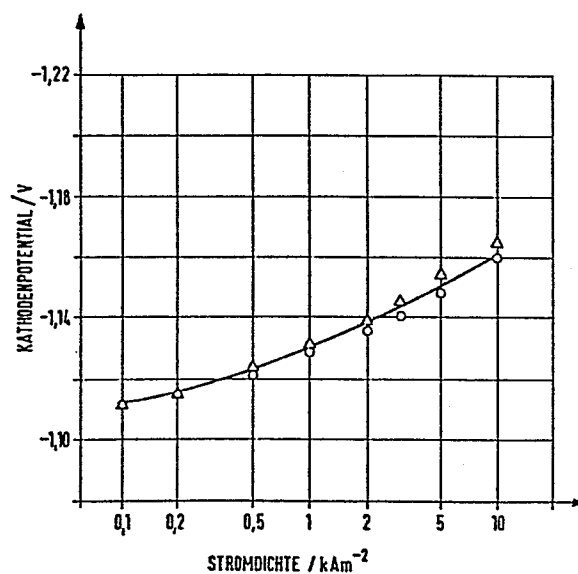
71 Anmelder: SIGRI ELEKTROGRAPHIT GMBH
 Werner von Siemens-Strasse 18
 D-8901 Meitingen(DE)

72 Erfinder: Debrodt, Heiner, Dr.-Ing.
 Lindenstrasse 12
 D-8851 Nordendorf(DE)

54 Kathode für wässrige Elektrolysen.

57 Metallkathode für eine wässrige Elektrolyse mit einem Träger aus Nickel oder nickelbeschichtetem Stahl und einer aus mehreren Teilschichten bestehenden Beschichtung aus Nickeloxid- und Ruthenium-oxidgemischen.

Fig. 1



- 1 -

Kathode für wässrige Elektrolysen

5 Gegenstand der Erfindung ist eine Kathode für eine
wässrige Elektrolyse, z.B. die Elektrolyse wässriger
Lösungen von Alkalichloriden zur Gewinnung von Chlor,
Alkalilauge und Wasserstoff, die aus einem Träger aus
Nickel oder nickelbeschichtetem Stahl und einer die
10 Oberfläche des Trägers wenigstens zu einem Teil be-
deckenden, ein Metall der Platingruppe enthaltenden
Schicht besteht.

Für die Elektrolyse wässriger Lösungen bei Temperaturen
nicht wesentlich oberhalb der Raumtemperatur sind
15 Titananoden bekannt geworden, die mit Oxiden aus der
Gruppe der Platinmetalle und von passivierbaren Metallen
enthaltenden Gemischen beschichtet sind, z.B. einem
Gemisch aus 30 Mol.% Rutheniumoxid und 70 Mol.% Titan-
oxid (DE-AS 16 71 422). Die Anoden haben eine vergleichs-
20 weise geringe Überspannung und sind einfach zu handhaben,
da sich der Elektrodenabstand während des Elektrolyse-
prozesses nicht ändert. Bei diesen Elektrolyseprozessen
bestehen die Kathoden im allgemeinen aus Stahl, Nickel
oder nickelplattiertem Stahl und es ist auch bekannt, die
25 Kathoden zur Verbesserung der Stabilität und Senkung der
Wasserstoffüberspannung mit einem Platinmetall zu be-
schichten, z.B. die Beschichtung von Kathodenkörpern aus
rostfreiem Stahl oder Nickel mit metallischem Ruthenium
(DE-OS 27 34 084), wobei eine den Trägerkörper umschlie-

Bende Metallschicht durch galvanische Abscheidung oder durch ein CVD-Verfahren erzeugt wird. Bei einem anderen Verfahren wird auf dem Trägerkörper durch Elektroplattierung oder durch thermische Zersetzung salzhaltiger
5 Präzipitate eine rutheniumhaltige Schicht hergestellt (DE-OS 28 11 472). Man beschichtet dabei die Oberfläche des Trägers mit einer Lösung oder Suspension einer Rutheniumverbindung, z.B. Rutheniumhydroxid, Rutheniumchlorid, Rutheniumoxid oder Rutheniumsulfid, verdampft
10 das Lösungs- oder Dispersionsmittel und zersetzt die Verbindung durch Erhitzen in einer nichtoxidierenden Atmosphäre auf etwa 1200 °C. Für die Herstellung von Brennstoffzellen, die nicht für elektrolytische Prozesse verwendet werden, ist es schließlich bekannt, die Ober-
15 fläche der Kathode mit einer Schicht zu versehen, die metallisches Ruthenium und einen Spinell enthält.

Die Beschichtung kathodischer Trägerstrukturen mit Rutheniummetall befriedigt nicht immer, da häufig die
20 Wasserstoffüberspannung bei längerer Benutzung der Kathode ansteigt und die Überspannung unter vielen Bedingungen vergleichsweise zu groß ist. Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine beschichtete Kathode zu schaffen, die gegen die Elektrolyten und
25 die Elektrolyseprodukte beständig ist und eine kleinere Überspannung gegen Wasserstoff hat.

Die Aufgabe wird mit einer Kathode der eingangs genannten Art gelöst, die mit einer Rutheniumoxid und
30 Nickeloxid enthaltenden Schicht versehen ist, die aus mehreren Teilschichten besteht.

Es ist bekannt, aus einem Trägerkörper aus Titan bestehende Anoden mit einem Platinmetalloxid allein oder
35 im Gemisch mit anderen Oxiden zu beschichten. Die anodischen Beschichtungen galten als unbrauchbar für

Kathoden, die deshalb mit metallischem Platin oder einem Element der Platingruppe beschichtet wurden. Bestand die primäre Beschichtung der Kathode aus einer oxidischen oder einer anderen salzartigen Verbindung, so wurden die Verbindungen durch eine besondere Wärmebehandlung zu Metall reduziert (DE-OS 28 11 472). Überraschend wurde gefunden, daß ein mit Rutheniumoxid und Nickeloxid beschichteter Trägerkörper aus Nickel oder nickelbeschichtetem Stahl eine kleinere Überspannung gegen Wasserstoff und eine bessere Beständigkeit aufweist, als metallbeschichtete Kathoden.

Der Träger der erfindungsgemäßen Kathode besteht entsprechend den vorgegebenen Bedingungen des Elektrolyseprozesses aus porösen oder massiven Platten, Stäben oder Rohren aus Nickel oder nickelbeschichtetem Stahl. Die auf der Oberfläche des Trägers abgeschiedene und diese wenigstens zu einem Teil bedeckende Schicht aus Rutheniumoxid und Nickeloxid besteht aus mehreren Teilschichten, die zusammen die Beschichtung bilden. Das Mengenverhältnis der Oxide in den einzelnen Teilschichten ist nach einer bevorzugten Ausbildung der Erfindung verschieden. Durch die Unterteilung der Beschichtung in mehrere Teilschichten wird eine sehr gute Haftung und zugleich eine lange Lebensdauer erzielt. Die dem Träger benachbarte Teilschicht enthält zweckmäßig mehr Nickel- als Rutheniumoxid und die dem Elektrolyten zugewandte Teilschicht mehr Ruthenium- als Nickeloxid. Bevorzugt werden Teilschichten mit einem Gehalt von 70 bis 95 % Nickeloxid und 30 bis 5 % Rutheniumoxid bzw. 5 bis 25 % Nickeloxid und 95 bis 75 % Rutheniumoxid. Die Dicke der Beschichtung beträgt 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5 μm und die Anzahl der Teilschichten 3 bis 5, so daß die durchschnittliche Dicke einer Teilschicht etwa 0,2 bis 3 μm beträgt. In diesem Bereich ist die kathodische Aktivität besonders günstig, bei guter mechanischer Beständigkeit der Schicht.

Zur Herstellung der Kathode wird ein Trägerkörper aus der Gruppe Nickel, vernickelter Stahl mit einer ein Nickel- und ein Rutheniumsalz enthaltenden Lösung beschichtet, beispielsweise mit einer salzsauren
5 ethanolischen Lösung von Nickelnitrat und Rutheniumchlorid. Das Lösungsmittel wird durch Trocknen entfernt und der Körper in Luft auf etwa 450 bis 550 °C erhitzt. Dabei bildet sich eine im wesentlichen aus Nickeloxid und Rutheniumoxid bestehende Schicht, deren
10 Dicke der Menge der auf die Trägeroberfläche aufgetragenen Lösung proportional ist. Der Zyklus wird dann drei- bis fünfmal wiederholt, so daß eine aus drei bis fünf Teilschichten bestehende Schicht gebildet wird.

15 Die Erfindung wird im folgenden anhand von Zeichnungen und Beispielen erläutert. Es zeigen -

Fig. 1 - das Kathodenpotential erfindungsgemäßer Kathoden als Funktion der Stromdichte,

20 Fig. 2 - Vergleich der Kathodenpotentiale verschiedener Kathoden,

Fig. 3 - die Zeitabhängigkeit des Kathodenpotentials erfindungsgemäßer Kathoden.

25

Beispiel 1

Ein sandgestrahltes handelsübliches Nickelblech 50 mm x 50 mm mit einer Dicke von 1 mm wurde einseitig mit einer Lösung beschichtet, deren Zusammensetzung
30 wie folgt war: 15,6 mg $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ und 2,6 mg RuCl_3 , entsprechend 80 Gew.-% Ni/20 Gew.-% Ru, 75 µl Ethanol und 50 µl konz. Salzsäure. Das Blech wurde getrocknet und in einem Muffelofen unter Luftsauerstoff auf 500 °C
erhitzt, die Haltezeit betrug 10 min. Zur Herstellung
35 der zweiten Schicht wurde eine Lösung aufgetragen, enthaltend 7,8 mg $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ und 15 mg RuCl_3 , entsprechend

25 Gew.% Ni/75 Gew.% Ru, in 75 μ l Ethanol und 25 μ l konz. HCl. Das Blech wurde getrocknet und wie oben beschrieben erhitzt.

5 Dann wurde eine dritte Schicht aus einer Lösung von 3,9 mg $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ und 20 mg RuCl_3 in 75 μ l Ethanol und 25 μ l konz. HCl, entsprechend 11 Gew.% Ni/89 Gew.% Ru aufgebracht und getempert.

Beispiel 2

10 Ein Streckmetallgitter aus V4A Stahl wurde sandgestrahlt und in einem Watts-Elektrolyten galvanisch vernickelt; die Schichtdicke betrug etwa 5 μ m. Auf den vernickelten Trägerkörper wurden wie in Beispiel 1 beschrieben drei Teilschichten aus Nickeloxid und
15 Rutheniumoxid aufgetragen.

Das Potential der Kathoden nach Beispiel 1 (Kreis) und 2 (Dreieck) wurde in einer 20 %igen wässrigen Lösung von NaOH bei 70 °C als Funktion der Stromdichte gemessen. Die Bezugselektrode war eine gesättigte Kalomel-
20 elektrode. Zum Vergleich wurde das Kathodenpotential eines sandgestrahlten Edelstahlblechs (1), eines Nickelblechs (2), eines Platinblechs (3) und der beschichteten Nickelkathode nach Beispiel 1 (4) be-
25 stimmt (Fig. 2). Das kleine und mit steigender Stromdichte vergleichsweise geringfügig wachsende Potential der erfindungsgemäßen Kathode bedarf keiner weiteren Erläuterung. Das Potential ist praktisch auch unab-
hängig von der Betriebszeit, wie Messungen bei einer
30 Stromdichte von 5 kA/m^2 zeigen (Fig. 3).

Patentansprüche:

1. Kathode für eine wässrige Elektrolyse, bestehend aus
einem Träger aus Nickel oder nickelbeschichtetem Stahl
5 und einer die Oberfläche des Trägers wenigstens zu einem
Teil bedeckenden, ein Platinmetall enthaltenden Schicht,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Schicht aus mehreren Rutheniumoxid und Nickel-
oxid enthaltenden Teilschichten besteht.
10
2. Kathode nach Patentanspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Mengenverhältnis der Oxide in den einzelnen Teil-
schichten einer Schicht verschieden ist.
15
3. Kathode nach den Patentansprüchen 1 und 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß die dem Träger benachbarte Teilschicht 70 bis 95 Gew.%
Nickeloxid und 30 bis 5 Gew.% Rutheniumoxid enthält.
20
4. Kathode nach den Patentansprüchen 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß die dem Elektrolyten zugekehrte Teilschicht
5 bis 25 Gew.% Nickeloxid und 95 bis 75 Gew.% Ruthenium-
25 oxid enthält.
5. Kathode nach den Patentansprüchen 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Dicke der Schicht 1 bis 10 μ m beträgt.
30
6. Kathode nach den Patentansprüchen 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Schicht aus 3 bis 5 Teilschichten besteht.

7. Verfahren zur Herstellung einer Kathode nach Patent-
anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß ein Trägerkörper aus der Gruppe Nickel, vernickelter
5 Stahl mit einer ein Nickel- und ein Rutheniumsalz ent-
haltenden Lösung beschichtet, getrocknet und in Luft auf
450 bis 550 °C erhitzt wird und der Zyklus drei- bis
fünfmal wiederholt wird.

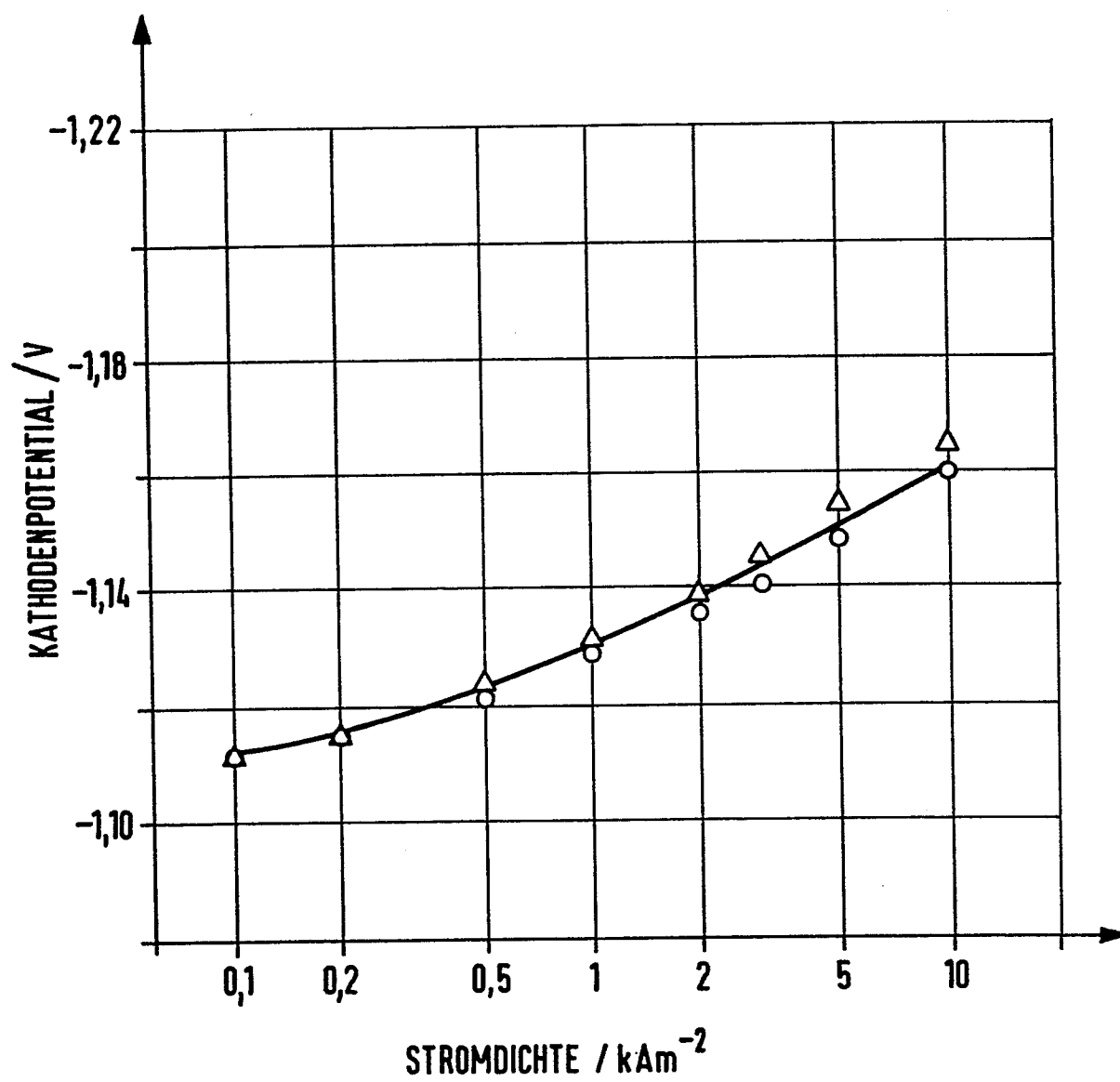
Fig.1

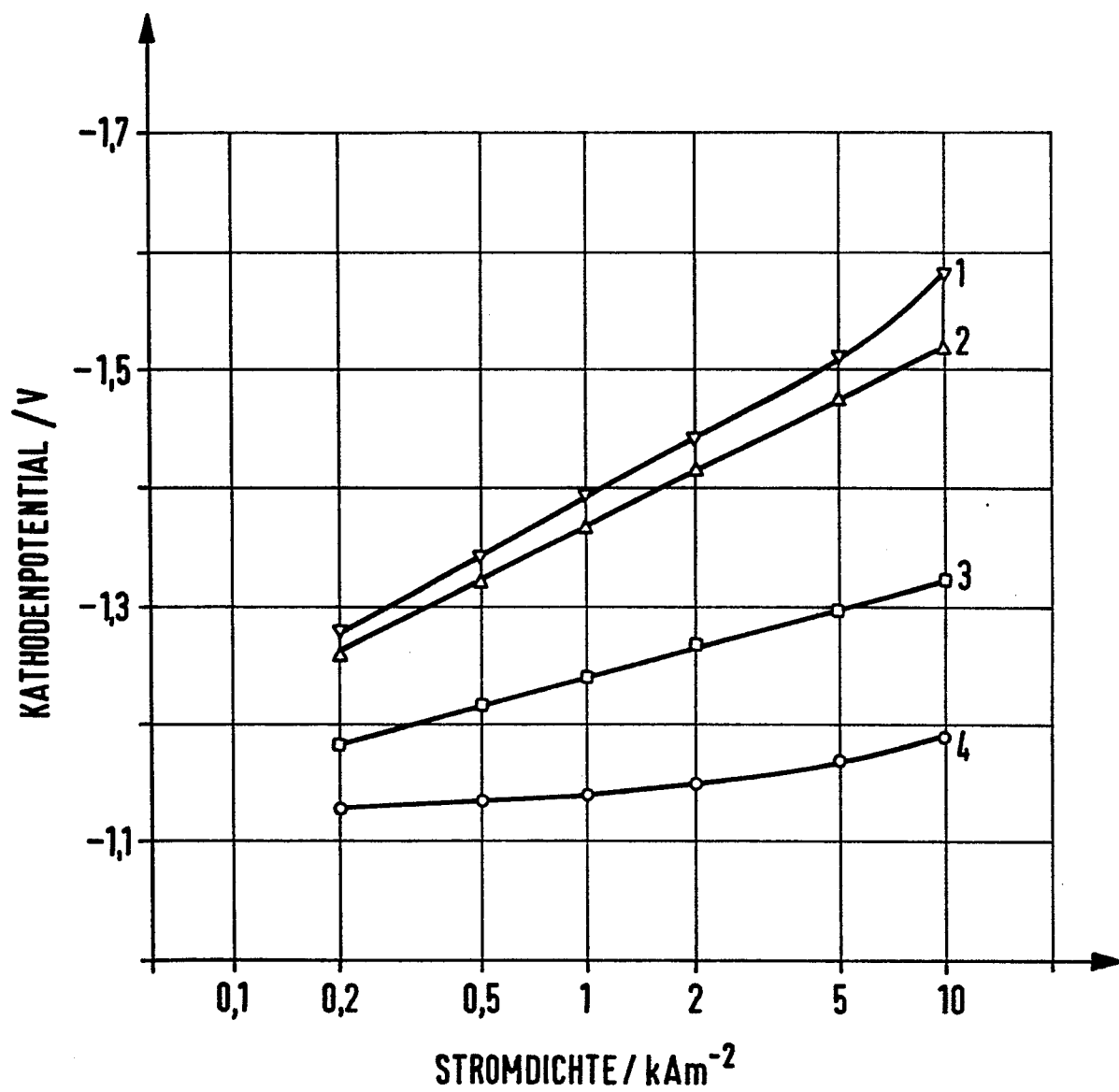
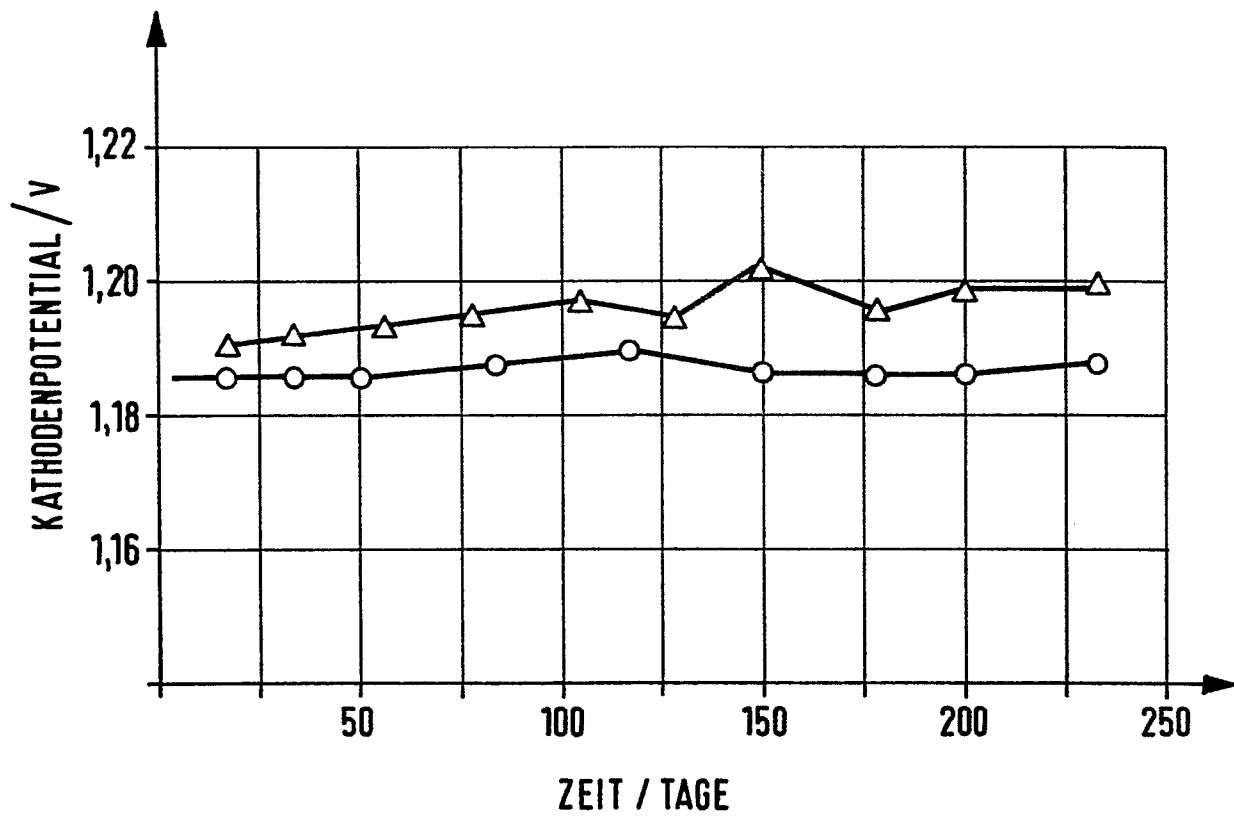
Fig. 2

Fig.3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0129088
Nummer der Anmeldung

EP 84 10 5859

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
X	US-A-3 990 957 (H.H. HOEKJE) * Spalte 3, Zeilen 34-44; Spalte 5, Zeilen 37-55; Spalten 7,8, Ansprüche; Beispiel *	1,6,7	C 25 B 11/06
A	--- US-A-4 100 049 (J.R. BRANNAN)		
P,A	--- CHEMICAL ABSTRACTS, Band 98, Nr. 26, 27. Juni 1983, Seite 543, Nr. 224177z, Columbus, Ohio, US; & JP - A - 57 207 183 (TOKUYAMA SODA CO., LTD.) 18.12.1982		
A	--- PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, Band 6, Nr. 78 (C-102)(956), 15. Mai 1982; & JP - A - 57 13188 (OSAKA SODA K.K.) 23.01.1982		

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 28-09-1984	Prüfer GROSEILLER PH.A.
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			