

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 84107073.3

Int. Cl.4: **C 25 B 11/00, C 25 B 11/06**

Anmeldetag: 20.06.84

Priorität: 28.06.83 CH 3531/83

Anmelder: **BBC Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Cie.,
Haselstrasse, CH-5401 Baden (CH)**

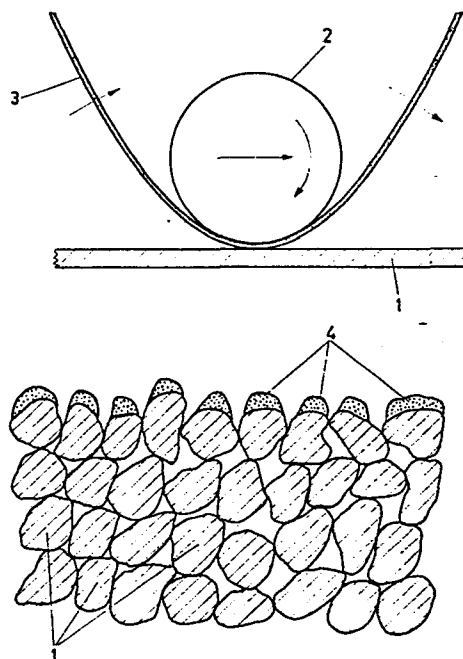
Veröffentlichungstag der Anmeldung: 24.04.85
Patentblatt 85/17

Erfinder: **Killer, Eric, Zentralstrasse 95,
CH-5430 Wettingen (CH)**
 Erfinder: **Scherer, Günther Georg Anton, Dr.
Dipl.-Chem., Birchhofstrasse 8, CH-5412 Gebenstorf
(CH)**

Benannte Vertragsstaaten: CH DE FR GB IT LI

Verfahren zur Herstellung einer Depassivierungsschicht und Depassivierungsschicht auf einer Elektrode einer elektrochemischen Zelle.

Eine Depassivierungsschicht wird auf einer Elektrode für eine elektrochemische Zelle dadurch hergestellt, daß eine die aufzubringenden Elemente enthaltende Metallsalzlösung durch Abrollen einer elastischen Rolle (2) unter Zwischenschaltung eines Lösungsträgers (3) in Form von Filz oder Papier in einer oder mehreren Schichten auf das zu beschichtende Substrat (1) in Form einer porösen Platte aufgebracht, anschliessend getrocknet und an Luft einer chemo-thermischen Behandlung (Tempern bei 450°C) unterzogen wird. Auf diese Weise können gute Depassivierungsschichten mit verhältnismäßig geringem Edelmetallgehalt erzeugt werden. Die in homogener Filmform wenigstens teilweise zusammenhängende Depassivierungsschicht enthält als feinverteiltes submikroskopisches Gemenge neben Edelmetallen/Edelmetalloxyden und elektronisch leitende Suboxyde/Oxyde des Substrats (1) und kann noch weitere Komponenten wie SnO₂ enthalten.



Verfahren zur Herstellung einer Depassivierungsschicht
und Depassivierungsschicht auf einer Elektrode einer
elektrochemischen Zelle

Die Erfindung geht aus von einem Verfahren zur Herstellung einer Depassivierungsschicht nach der Gattung des Oberbegriffs des Anspruchs 1 und von einer Depassivierungsschicht nach der Gattung des Oberbegriffs des Anspruchs 2.

- 5 Die an die Elektroden elektrochemischer Zellen gestellten Anforderungen sind vielfältig und zum Teil divergierend, so dass diese Elektroden meist aus Verbundwerkstoffen aufgebaut werden müssen, um allen Bedingungen einiger-
- 10 massen gerecht werden zu können. Dies gilt insbesondere für Elektroden (Anoden), die unter oxydierenden Bedingungen arbeiten müssen. Normalerweise wird für derartige Elektroden ein als Substrat dienendes, korrosionsbeständiges
- 15 Trägermaterial verwendet, das seinerseits mit einer oder mehreren zusätzlichen Schichten anderer Komponenten versehen ist. Im Falle der Verwendung von Feststoffelektrolyten für den Aufbau der elektrochemischen Zelle wird das Substrat aus porösem, flüssigkeits- und gasdurchlässigem Material aufgebaut.

Titan ist wegen seiner Korrosionsbeständigkeit als Substrat für Anoden bei technischen Elektrolyseprozessen besonders geeignet. Dabei wird je nach Elektrodenreaktion das Titansubstrat mit einem spezifischen Elektrokatalysator beschichtet. Besonders kritisch für die Funktion der Elektrode ist die Grenzfläche Elektrokatalysator/Titansubstrat. Das Titansubstrat muss vollständig bedeckt sein, da sich sonst unter anodischen Bedingungen eine nichtleitende Deckschicht von im wesentlichen TiO_2 ausbildet. Um diese Deckschichtbildung zu verhindern, wird vielfach eine Zwischenschicht aufgebracht, die aus einem im anodischen Potentialbereich stabilen und leitfähigen Material besteht. Dafür werden Edelmetalle, im besonderen Platin verwendet. Diese Zwischenschicht muss zusammenhängend sein, ihre Dicke kann 0,1-1 μm betragen. Derartige, mit Zwischenschichten und Elektrokatalysatoren versehene Elektroden sind bekannt (A. Nidola, "Technological Impact of Metallic Oxides as Anodes", in "Electrodes of Conductive Metallic Oxides", Part B, page 627, Editor: S. Trasatti, ELSEVIER, Amsterdam, 1981; P.C.S.Hayfield, W.R.Jacob, "Platinum/Iridium-coated titanium anodes in brine electrolysis", in "Modern Chlor-Alkali Technology", page 103, Editor: M.O.Coulter, Ellis Horwood Ltd., Chichester 1980, Th. Comninellis, E.Plattner, Journal of Applied Electrochemistry, 12, 399/1982).

Der Schutz des Trägermaterials (Titansubstrat) ist nun von besonderer Wichtigkeit, wenn der Elektrokatalysator nicht als mikroskopisch zusammenhängende Schicht, sondern in Form eines porösen Pulver-Binder-Gemisches aufgebracht ist, das das Substrat aufgrund der porösen Struktur nicht vollständig bedeckt. Ausserdem gewinnt die nichtpassivierende Zwischenschicht an Bedeutung, wenn es sich bei dem Titansubstrat nicht um ein massives Werkstück, sondern um ein

poröses Substrat, z.B. eine gesinterte Titanfolie handelt wie sie bei Feststoffelektrolyt-Zellen Verwendung findet. (Siehe zum Beispiel: B.V.Tilak, P.W.T.Lu, J.E.Coleman, S.Srinivasan, "The Electrolytic Production of Hydrogen",
5 in Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Volume 2, Edited by: J.O.M.Bockris, Brian E. Conway, Ernest Yeager, Ralph E. White, Plenum Press, N.Y. 1981).

Der Beschichtungstechnik bei porösen Titansubstraten kommt insofern eine wesentliche Bedeutung zu, als Methoden, wie
10 sie bei planaren und massiven Elektroden angewendet werden, in diesem Fall nicht in Frage kommen. Dieses Problem wird noch erschwert, da man aus wirtschaftlichen Gründen möglichst nur kleine Mengen Edelmetall $0,1 \text{ mg/cm}^2$ aufbringen möchte, dies aber bei einer relativ undefinierten
15 Fläche, wie der eines porösen Substrats, schwierig ist.

Bisher wendete man folgende Verfahren an:

- Galvanische Abscheidung:

Diese Methode erfordert eine umfangreiche Vorbehandlung des Substrats, welche unter anderem im Entfetten, Aetzen,
20 Waschen, Trocknen, Wägen vor und nach dem galvanischen Abscheiden etc. besteht. Die elektrochemische Abscheidung von kleinen Mengen eines Edelmetalls oder einer Mischung bei rauhen oder porösen Proben ist ausserdem schwierig, da keine gleichmässige Verteilung der Platin-
25 keime erzielt wird. Zusätzlich wird Edelmetall im Inneren einer porösen Probe abgeschieden, wo es keine Depassivierungsfunktion erfüllt.

- Aufdampfen:

Aufdampfen kleiner Mengen eines Edelmetalls oder Edel-

metalgemisches ist schwierig und der Aufdampfprozess relativ teuer.

- Aufpinseln oder Aufsprühen einer Lösung und anschliessende thermische Behandlung:

5 Diese Methoden werden bei planaren Elektroden angewandt. Für poröse Elektroden sind sie jedoch ungeeignet, da ein wesentlicher Teil der Lösung in das Innere des porösen Substrats eindringt und damit für die Depassivierung verloren ist.

10 Es besteht daher das Bedürfnis nach neuen preisgünstigen Depassivierungsschichten und einem kostensenkenden Verfahren zu deren Herstellung.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren anzugeben, mit dessen Hilfe die Oberfläche eines porösen
15 Körpers gezielt mit einer Depassivierungsschicht versehen werden kann, welche bei minimalem Edelmetallgehalt verbesserte Eigenschaften sowie eine hohe Stabilität und Lebensdauer aufweist.

Diese Aufgabe wird durch die im kennzeichnenden Teil des
20 Anspruchs 1 und des Anspruchs 2 angegebenen Merkmale gelöst.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden, durch Figuren näher erläuterten Ausführungsbeispiele beschrieben.

Dabei zeigt:

25 Fig. 1 das Verfahren anhand eines vereinfachenden Schemas,

Fig. 2 einen Querschnitt durch Substrat und Depassivierungsschicht.

In Fig. 1 ist das Herstellungsverfahren zur Erzeugung einer Depassivierungsschicht anhand einer vereinfachten Vorrichtung schematisch dargestellt. 1 ist das flächenförmige Substrat, beispielsweise in Form einer porösen Platte oder Folie aus Titan (Längsschnitt). 2 stellt eine elastische Rolle dar, welche vorteilhafterweise aus "Teflon" (Polytetrafluoräthylen) bestehen kann. 3 ist ein flächenförmiger biegsamer Lösungsträger, welcher porös und saugfähig sein soll, um die Metallsalzlösung aufnehmen zu können. Er wird in Form eines Filzes oder Papiers zwischen das Substrat 1 und die Rolle 2 geschaltet. Bei dem durch Pfeile angedeuteten Abrollvorgang gibt 3 eine dünne Schicht der Metallsalzlösung an die Oberfläche von 1 ab.

Fig. 2 zeigt einen Querschnitt durch das aus einzelnen Körnern mit dazwischenliegenden Hohlräumen aufgebaute poröse Substrat 1. 4 ist die mindestens teilweise zusammenhängende Depassivierungsschicht in Filmform, welche ein submikroskopisch feines, homogenes Gemenge von elektronisch leitenden Suboxyden und Oxyden des Substrats sowie die aus der aufgetragenen Metallsalzlösung stammenden Edelmetalle bzw. Metalle in metallischer und/oder oxydischer Form enthält.

Ausführungsbeispiel I:

Siehe Figuren 1 und 2!

Eine poröse gesinterte Titanplatte als Substrat (1) wurde mit einer Depassivierungsschicht (4) versehen, welche Platin enthielt. Zu diesem Zweck wurde zunächst eine

wässrige $5 \cdot 10^{-2} \text{N H}_2\text{PtCl}_6$ -Lösung hergestellt. Die Beschichtung erfolgte mittels einer elastischen Rolle (2) aus "Teflon" und eines Lösungsträgers (3) in Form eines Chromatographiepapiers. Es wurde insgesamt 5 x durch Abrollen beschichtet, wobei die aufgetragene Menge jeweils gravimetrisch bestimmt wurde. Daraufhin wurde die beschichtete Titanplatte getrocknet und einer chemothermischen Behandlung in Form eines Temperns während 30 min bei 450°C an Luft unterzogen. Die aufgetragene Platinmenge wurde mit $0,1 \text{ mg/cm}^2$ bestimmt.

Ausführungsbeispiel II:

Eine poröse gesinterte Titanfolie als Substrat (1) wurde in analoger Weise gemäss Beispiel I beschichtet. Die Metallsalzlösung bestand aus einer $5 \cdot 10^{-2} \text{N}$ -Lösung der Formel $\text{H}_2\text{M}_c \text{Cl}_6$, wobei M_c eine Mischung von Pt und Ir im Atomgewichtsverhältnis 70:30 darstellte. Die Edelmetallmenge wurde zu $0,05 \text{ mg/cm}^2$ bestimmt.

Die nach Beispiel I und II beschichteten Substrate wurden als Stromkollektoren auf der Anodenseite von Feststoffelektrolytzellen geprüft und ergaben trotz um eine Zehnerpotenz geringerem Edelmetallgehalt gleiche Zellenspannungen wie nach herkömmlichen Verfahren (Galvanik, Aufdampfen) hergestellte Elektroden.

Die Erfindung ist nicht auf die Ausführungsbeispiele beschränkt. Es können nach dem neuen Verfahren Depassivierungsschichten vielfältiger Art und Zusammensetzung erzeugt werden. Ausser Ti eignen sich Zr, Ta, Nb als Substratmaterialien. Alle Edelmetalle können grundsätzlich über eine Metallsalzlösung aufgetragen werden, sowohl einzeln als in Mischungen. Desgleichen können weitere Metalle,

die nicht Edelmetalle sind, zugegeben werden. Die fertige Depassivierungsschicht kann neben Edelmetallen, Edelmetalloxyden (insbesondere der Platinmetallgruppen) auch Gold und eine weitere Komponente in Form eines Metalls
5 oder dessen Oxyd, insbesondere SnO_2 enthalten. Ein wesentlicher Teil der Depassivierungsschicht besteht aus einem bei der chemo-thermischen Behandlung auf der Oberfläche erzeugten elektrisch leitenden Suboxyd oder Oxyd des Substrats, bzw. Mischungen derselben. Alle angeführten
10 Bestandteile bilden ein submikroskopisch feines, homogenes Gemenge, wobei die einzelnen Komponenten eine Dimension aufweisen können, die bis nahe an den atomaren Bereich heruntergeht. Dadurch wird ein mindestens teilweise zusammenhängender Film der Depassivierungsschicht gewährleistet,
15 welcher optimale chemische und physikalische Eigenschaften besitzt. Der Edelmetallgehalt der Depassivierungsschicht kann auf diese Weise ohne Inkaufnahme von Nachteilen minimal gehalten werden, was sich günstig auf die Wirtschaftlichkeit der Anlage auswirkt.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung einer Depassivierungsschicht auf einer Elektrode einer elektrochemischen Zelle, wobei mindestens ein Edelmetall oder mindestens ein Edelmetall und ein weiteres Metall auf ein flächenförmiges Substrat aus mindestens einem der Elemente Titan, Zirkon, Tantal, Niob aufgebracht wird, dadurch gekennzeichnet, dass eine Metallsalzlösung, welche das oder die aufzubringenden Metalle enthält, mittels einer elastischen Rolle (2) und eines zwischen das Substrat (1) und die Rolle (2) geschalteten porösen, saugfähigen Lösungsträgers (3) in dünner Schicht auf das Substrat (1) durch ein- oder mehrmaliges Abrollen aufgebracht, getrocknet und durch eine chemo-thermische Behandlung in metallische und/oder oxydische Form übergeführt wird, wobei gleichzeitig die Oberfläche des Substrats (1) mindestens teilweise zu einem entsprechenden elektronisch leitenden Suboxyd und/oder Oxyd oxydiert wird und auf diese Weise eine aus einem submikroskopisch feinen homogenen Gemenge bestehende Depassivierungsschicht (4) in mindestens teilweise zusammenhängender Filmform gebildet wird.
2. Depassivierungsschicht (4) auf einer für eine elektrochemische Zelle bestimmten Elektrode, welche aus einem flächenförmigen Substrat (1) aus mindestens einem der Elemente Titan, Zirkon, Tantal, Niob aufgebaut ist, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus einer mindestens teilweise zusammenhängenden Oberflächenschicht in Filmform besteht, welche ein submikroskopisch feines, homogenes Gemenge von elektronisch leitenden Suboxyden und/oder Oxyden des Substrats (1) und mindestens einem Edelmetall und/oder Edelmetalloxyd enthält.

3. Depassivierungsschicht nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Edelmetall und/oder Edelmetalloxyd mindestens ein Platinmetall oder Gold enthält.
4. Depassivierungsschicht nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Edelmetall mindestens eines der Metalle Platin, Iridium, Ruthenium ist.
5. Depassivierungsschicht nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Edelmetalloxyd mindestens ein Oxyd oder Suboxyd mindestens eines der Elemente Platin, Iridium, Ruthenium ist.
6. Depassivierungsschicht nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Edelmetall aus Gold besteht.
7. Depassivierungsschicht nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächenschicht mindestens noch eine weitere zusätzliche metallische und/oder oxydische Komponente enthält.
8. Depassivierungsschicht nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die zusätzliche Komponente aus Zinnoxid besteht.

FIG.1

- 1/1 -

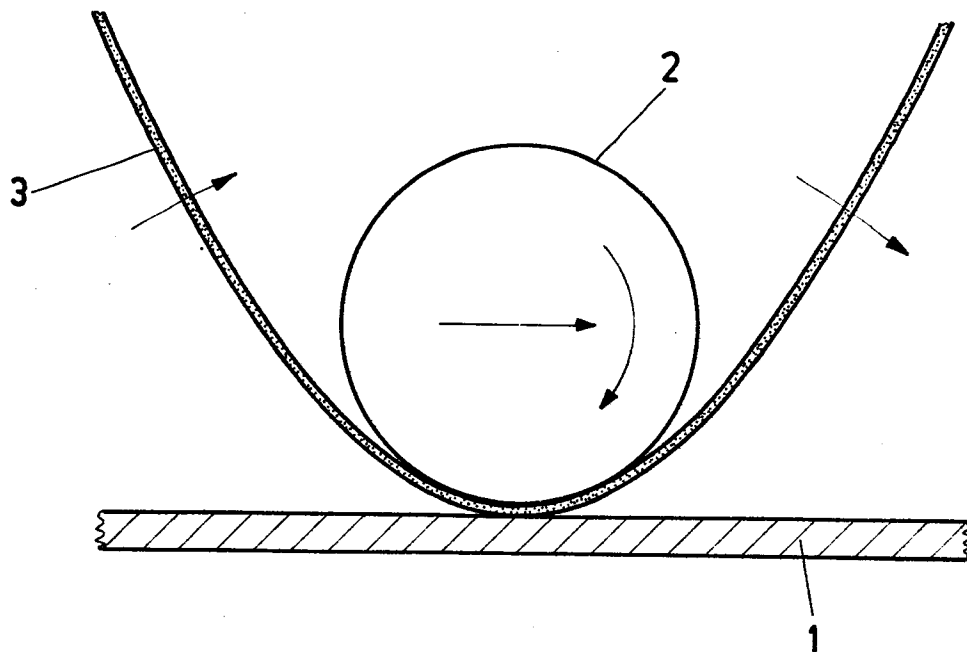
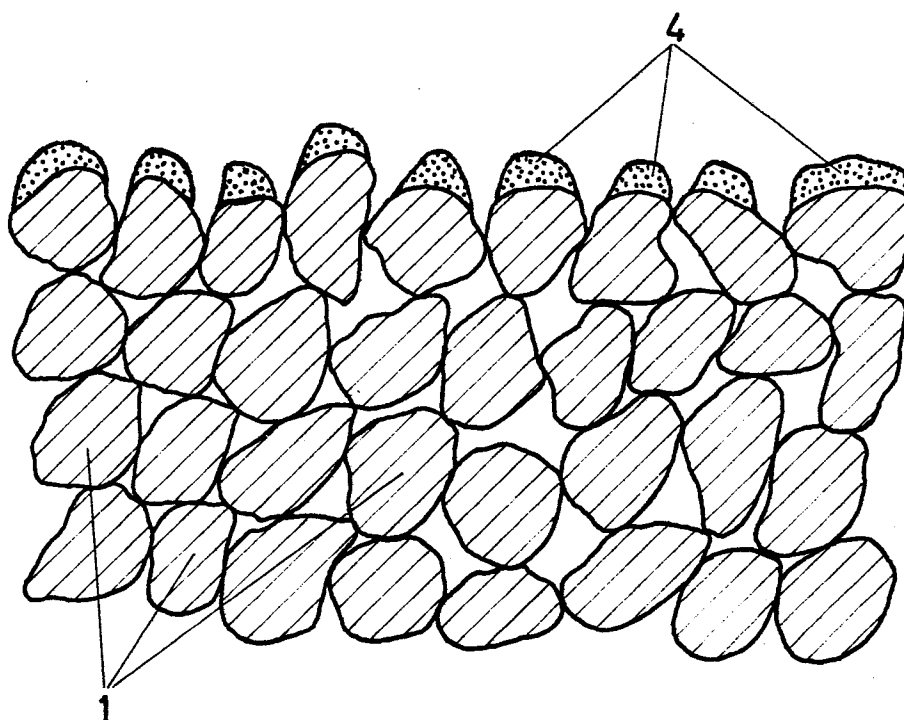


FIG.2





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0137911
Nummer der Anmeldung

EP 84 10 7073

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X	DE-A-3 004 080 (SIGRI ELEKTROGRAPHIT) * Insgesamt *	2-5,7	C 25 B 11/00 C 25 B 11/06
Y		1	
Y	DE-A-2 846 576 (BASF) * Seite 4, Zeilen 1-11; Ansprüche *	1	
A	US-A-3 443 055 (ROSS M. GWYNN)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 25 B 11 B 05 D 1
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 23-11-1984	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			