

(19)



(11)

EP 2 663 669 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
29.04.2015 Patentblatt 2015/18

(51) Int Cl.:
C25B 9/04 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **11793333.3**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2011/005965

(22) Anmeldetag: **29.11.2011**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2012/095126 (19.07.2012 Gazette 2012/29)

(54) BESCHICHTUNG FÜR METALLISCHE ZELLELEMENT-WERKSTOFFE EINER ELEKTROLYSEZELLE

COATING FOR METALLIC CELL-ELEMENT MATERIALS OF AN ELECTROLYTIC CELL

REVÊTEMENT POUR DES MATÉRIAUX MÉTALLIQUES D'ÉLÉMENT DE CELLULE D'UNE CELLULE ÉLECTROLYTIQUE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

(30) Priorität: **10.01.2011 DE 102011008163**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.11.2013 Patentblatt 2013/47

(73) Patentinhaber:
• **Uhdenora S.p.A**
20134 Milano (IT)
• **Bayer Intellectual Property GmbH**
40789 Monheim am Rhein (DE)

(72) Erfinder:
• **WOLTERING, Peter**
48485 Neuenkirchen (DE)
• **KIEFER, Randolph**
45772 Marl (DE)
• **WEBER, Rainer**
51519 Odenthal (DE)
• **BULAN, Andreas**
40764 Langenfeld (DE)

(74) Vertreter: **Fabry, Bernd et al**
IP2 Patentanwalts GmbH
Schlossstrasse 523-525
41238 Mönchengladbach (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 1 882 758 WO-A1-01/48852

EP 2 663 669 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Kathodenhalbschale, wobei deren metallische Komponenten eine spezifische elektrisch leitfähige Beschichtung aufweisen wie im Oberbegriff des Anspruch 1 charakterisiert.

[0002] Bei elektrochemischen Prozessen werden chemische Umsetzungen durch einen äußeren elektrischen Strom geregelt. Innerhalb der elektrochemischen Zellen muss ein leitfähiger, stabiler und preisgünstiger Leiter die Elektronen transportieren. Dabei hat sich Nickel als ein idealer Werkstoff für die Elektroden herausgestellt. Nachteilig ist jedoch die Bildung von schlecht oder nicht leitenden Nickeloxyden, wenn die Elektroden in Potentialbereichen betrieben werden, in denen Nickeloxid oder Nickelhydroxid-Spezies gebildet werden. Wegen der geringen Höhe dieser Potentiale tritt die Oxid- bzw. Hydroxidbildung in vielen Prozessen auf.

[0003] Durch die ohmschen Verluste an der Oberfläche des Nickels verschlechtert sich der Wirkungsgrad des ganzen Systems, wie zum Beispiel Zink/Luft- und Nickel/Metallhydrid-Batterien, Sauerstoffkathoden bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse oder die Sauerstoffelektroden in alkalischen Brennstoffzellen.

[0004] Diese schlecht oder nicht leitenden Oxid- bzw. Hydroxidschichten sind zum Beispiel hinderlich, wenn reines Nickel als Sauerstoffentwicklungselektrode bei der Elektrolyse eingesetzt wird. Aber auch in Systemen, bei denen Nickel als leitfähiges Gewebe, Streckmetall oder Blech mit katalytisch aktivem Material wie Kohlenstoff, platinierter Kohlenstoff etc. in Verbindung kommt, wirkt sich die isolierende Schicht negativ aus. So verhindern die Oxid- bzw. Hydroxidschichten auch bei Sauerstoffverzehrelektroden einen optimalen Stromfluss, so dass Maßnahmen zur Verbesserung bzw. Erhaltung der Leitfähigkeit im technischen Elektrolysebetrieb erforderlich sind.

[0005] In der Literatur finden sich im "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions (1974)" von Marcel Pourbaix umfangreiche Diagramme zur elektrochemischen Stabilität. Die Ergebnisse von Pourbaix zeigen, dass unter bei den in der Chlor-Alkali-Elektrolyse mit Sauerstoffverzehrkathoden unter Stromlast bestehenden pH-Bedingungen von 13-15 und kathodischen Potentialen oberhalb etwa 0.4-0.6V gemessen gegen NHE die bekannte Bildung von Nickeloxid in Form einer Passivierung stattfindet.

[0006] Ein weiteres Problem ergibt sich aus dem An- und Abfahrfall für die Chlor-Alkali-Elektrolyse-Zellen, wobei beim Durchqueren von mittleren Potentialbereichen bis etwa 0.6V gemessen gegen NHE lösliche Hydroxide gebildet werden können. Da das Pourbaix-Diagramm keine Aussagen zur Kinetik erlaubt, lässt sich die tatsächliche Bildung dieser Hydroxide durch Auflösungsreaktionen also Korrosion nicht vorhersagen. Praktische Elektrolysetests sind daher erforderlich, um das Verhalten von Nickel unter oxidierenden Bedingungen wie im

Fall der Chlor-Alkali-Elektrolyse mit Sauerstoffverzehrkathoden zu ermitteln.

[0007] Verschiedene Schriften wie EP 1 033 419 B1 oder EP 1 092 789 A1 beschreiben Elektrolysezellen für die Chlor-Alkali-Elektrolyse mit Sauerstoffverzehrkathoden, bei denen Nickel als Werkstoff für die metallischen Komponenten auf der Kathodenseite eingesetzt wird. Zur Korrosionsstabilität des Nickels in Form der Bildung nichtleitender Oxid- oder Hydroxidverbindungen werden keine Angaben gemacht.

[0008] In EP 1 041 176 A1 wird eine Methode für eine Elektrolysezelle mit Gas-Diffusions-Elektrode beschrieben, um die Ohmschen Verluste bei der Stromversorgung der Sauerstoffverzehrkathoden (hier als Gas-Diffusions-Elektrode bezeichnet) durch die metallischen Komponenten der Stromverteilung zu minimieren. Dabei wird bereits eine Beschichtung mit exzellenter Leitfähigkeit beschrieben, die metallisch ausgeführt ist. Weitere Angaben insbesondere zur Korrosionsstabilität werden nicht gegeben.

[0009] In DE 10 2004 034 886 A1 wird ein Verfahren zur Herstellung von elektrisch leitenden Nickeloxydoberflächen beschrieben. Die schlechte Leitfähigkeit der Nickeloxydoberflächen wird dabei über eine nachträgliche chemische Dotierung mit Alkalioxiden bei niedriger Temperatur unter Anwesenheit von Wasserstoffperoxid deutlich verbessert. Diese Anwendung eignet sich somit besonders für die Betriebsbedingungen in Brennstoffzellen, Akkumulatoren und die Chlor-Alkali-Elektrolyse.

[0010] Das in DE 10 2004 034 886 A1 beschriebene Verfahren wurde zunächst für Laborzellen der Chlor-Alkali-Elektrolyse für den Betrieb mit Sauerstoffverzehr erfolgreich angewendet. Dazu wurden Sauerstoffverzehrkathoden eingesetzt, deren Fertigung beispielsweise in EP 1 402 587 B1 oder DE 37 10 168 A1 beschrieben ist. Diese Elektroden bestehen aus einem elektrisch leitfähigen Träger, üblicherweise ein Nickelnetz, auf dem ein Katalysatorband aufgewalzt ist, das sich aus einem Silber/PTFE oder Silberoxid/PTFE Gemisch zusammensetzt. Der Träger der Gas-Diffusions-Elektrode steht dabei in elektrischem Kontakt zum Nickel-Stromverteiler, dessen Leitfähigkeit entsprechend dem in DE 10 2004 034 886 A1 beschriebenen Verfahren verbessert wurde. Im Betrieb dieser Laborzellen wurde trotz mehrmaliger Abschaltungen keine Erhöhung der Spannung oder Korrosionserscheinungen in Form von Auflösungen des Nickels festgestellt, so dass davon ausgegangen werden konnte, dass DE 10 2004 034 886 A1 ein wirksames Verfahren zum Korrosionsschutz des Nickels beschreibt.

[0011] In EP 1 601 817 A1 ist eine Elektrolysezelle beschrieben, die für die klassische Chlor-Alkali-Elektrolyse kommerziell verwertet und eingesetzt wird. In US 7 670 472 B2 wird nun eine Elektrolysezelle beschrieben, die eine konstruktive Anordnung innerhalb des kathodischen Kompartiments beschreibt, um die Elektrolysezelle zur Chlor-Alkali-Elektrolyse mit Sauerstoffverzehrkathoden zu betreiben.

[0012] Das Design der in EP 1 601 817 A1 beschrie-

benen Elektrolysezelle wurde auf Basis der technischen Merkmale von US 7 670 472 B2 so verändert, dass die resultierende Elektrolysezelle für die Chlor-Alkali-Elektrolyse mit Sauerstoffverzehr betrieben werden kann. Als Sauerstoffverzehrkathode wurde dabei eine Elektrode verwendet, die aus einem Nickelträgernetz und einem darauf aufgewalzten Katalysatorband aus Silberoxid und PTFE besteht, wie prinzipiell in DE 37 10 168 A1 beschrieben ist. Die Stromversorgung der im Kathodenkompartiment angeordneten Sauerstoffverzehrkathode wurde dabei derart realisiert, dass eine parallel zur Kathodenrückwand angeordnete, lamellenartige Stützstruktur eingesetzt wird, die über senkrecht angeordnete Stege durch Schweißverbindungen mit der Rückwand elektrisch verbunden ist. Auf dieser Stützstruktur wird ein elastisches Federelement angebracht, so dass beim Verschrauben der Kathodenhalbschale mit der Anodenhalbschale der Zelle eine Pressverbindung mit dem Trägernetz der Sauerstoffverzehrkathode erzeugt wird, die den elektrischen Kontakt und eine feine Stromverteilung sicherstellt. Solche Federelemente sind bereits in verschiedenen Schriften wie in EP 1 446 515 A2 und vor allem EP 1 451 389 A2 beschrieben und bestehen aus verschiedenen kompressiblen Schichten aus Metalldrähten, die sandwichartig zusammengepresst die Federeigenschaften sicherstellen.

[0013] Das in DE 10 2004 034 886 A1 beschriebene Verfahren zur Behandlung der Nickeloxidoberflächen wurde auf die Nickel-Komponenten angewendet, um die Leitfähigkeit der durch Passivierung im Betrieb resultierenden Nickeloxidoberflächen sicherzustellen.

[0014] In einer Testreihe 1 wurden zwei derart umkonstruierte Elektrolysezellen mit einer aktiven Elektrolysefläche von 2.7m^2 mit Flemion Membranen F8020 bei einer Stromdichte von 4kA/m^2 , 88°C Betriebstemperatur, einer NaCl-Anolytkonzentration von 210 g/l , einer NaOH-Katholytauslaufkonzentration von $32\%\text{w/w}$ sowie mit feucht gesättigtem Sauerstoff mit 20% stöchiometrischem Überschuss betrieben. Fig. 1 zeigt den Spannungsverlauf von zwei Elektrolysezellen über die ersten 65 Betriebstage. Dabei werden für die zwei Elektrolysezellen unterschiedliche Symbole verwendet (geschlossene Rauten und offene Dreiecke).

[0015] Die Elektrolysezellen zeigten in den ersten 30 Betriebstagen eine stabile Zellspannung. Am 30. Betriebstag wurden die beiden Elektrolysezellen stromlos geschaltet. Nach Wiedereinschalten und Erreichen der Stromdichte von 4kA/m^2 zeigten beide Zellen einen erhöhten ohmschen Widerstand in Form eines Spannungsverlusts von bis zu 100mV . Nach weiteren 4 Betriebstagen erfolgte eine weitere Abschaltung der Elektrolysezellen. Nach Wiedereinschalten und Erreichen einer Stromdichte von 4kA/m^2 hatte sich der ohmsche Widerstand weiter erhöht, der in einen erneuten Spannungsanstieg von weiteren ca. 200mV resultierte. Nach weiteren ca. 30 Betriebstagen wurden die beiden Elektrolysezellen abgeschaltet und die Komponenten inspiziert. Dabei zeigte sich, dass die Leitfähigkeit der aus

Nickel bestehenden Komponenten Stützstruktur und Federelement erheblich abgenommen hatte. Die verwendeten Sauerstoffverzehrkathode wurden in Laborzellen überprüft und mit Rückstellmustern verglichen. Auch bei dieser Komponente zeigte sich im Laborbetrieb eine erhöhte Spannung im Vergleich zu den Rückstellmustern, was zumindest teilweise auch auf eine verringerte Leitfähigkeit des Nickelträgernetzes durch Oxidationen zurückgeführt werden konnte. Die schützende Wirkung des in DE 10 2004 034 886 A1 beschriebenen Verfahrens war somit unter bestimmten Potential- und Betriebsbedingungen, die offensichtlich bei Abschaltung der Elektrolysezellen auftreten, nicht wirksam.

[0016] Auf Basis des im "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions (1974)" dargestellten thermodynamischen Gleichgewichtsreaktionen für Edelmetalle wie Silber und Gold wurden die elektrochemischen Stabilitätsdiagramme für die Betriebsbedingungen der Chlor-Alkali-Elektrolyse bei 85°C nachgerechnet, um sich detailliert einen Überblick über die elektrochemischen Bedingungen zu verschaffen:

[0017] Für Nickel ergibt sich in vereinfachter Form das in Fig. 2 abgebildete Stabilitätsdiagramm bei 85°C gegen eine NHE (Normalwasserstoffelektrode) für 10^{-6} mol/kg . Dabei ist der Bereich A durch eine Passivierung, der Bereich B und C durch Korrosion und der Bereich D durch Immunität gekennzeichnet. Demnach wird bei 85°C der korrosive Bereich der Hydroxidbildung im Anfahrbereich (Last- und Potentialerhöhung) und Abfahrbereich (Last- und Potentialverringern) immer durchquert, so dass dies die kritischen Betriebszustände darstellen.

[0018] Für Gold ergibt sich in vereinfachter Form das in Fig. 3 abgebildete Stabilitätsdiagramm bei 85°C gegen eine NHE (Normalwasserstoffelektrode) für 10^{-6} mol/kg . Dabei ist der Bereich A durch eine Passivierung, der Bereich B durch Korrosion und der Bereich D durch Immunität gekennzeichnet.

[0019] Das Diagramm zeigt ähnlich Nickel in Fig. 2 einen möglichen Korrosionsbereich in mittleren Potentialbereichen, in welchem Hydroxidverbindungen gebildet werden können. Versuche mit Gold in stark alkalischer Lauge zeigen aber kaum Auflösungserscheinungen. Somit lässt sich schließen, dass eine kinetische Hemmung vorliegt und Gold als stabiles Metall für die Chlor-Alkali-Elektrolyse unter oxidierenden Bedingungen gewertet werden kann.

[0020] Für Silber ergibt sich in vereinfachter Form das in Fig. 4 abgebildete Stabilitätsdiagramm bei 85°C gegen eine NHE (Normalwasserstoffelektrode) für 10^{-6} mol/kg . Dabei ist der Bereich A durch eine Passivierung, der Bereich B durch Korrosion und der Bereich D durch Immunität gekennzeichnet.

[0021] Aus Fig. 4 geht hervor, dass Silber ebenfalls einen geringen Bereich an Korrosion allerdings im sauren pH Bereich aufweist. Im alkalischen und insbesondere unter oxidierenden Bedingungen neigt Silber zur Passivierung durch die Bildung oxidierender Spezies. Korrosionsstabilität wäre somit gegeben, die Frage der

Leitfähigkeit unter den Bedingungen der Chlor-Alkali-Elektrolyse mit Sauerstoffverzehrkathoden zu prüfen.

[0022] In WO 01/57290 A1 "Electrolysis cell provided with Gas Diffusion Electrodes" wird eine Elektrolysezelle mit Gas-Diffusions-Elektrode beschrieben, in der auf die schützende Funktion von Silberbeschichtungen unter oxidierenden Bedingungen hingewiesen wird. Insbesondere wird ein metallischer Stromleiter mit Öffnungen beschrieben, der aus Silber, Edelstahl oder Nickel besteht, wobei Nickel bevorzugt mit Silber beschichtet sein soll.

[0023] Da Literatur und Erfahrungen verschiedener Anwender die Stabilität von Silber auf Nickel bestätigt, wurden die Nickelkomponenten der Elektrolysezellen galvanisch versilbert. Dabei wurde auf das Nickel eine Schichtdicke von etwa 10 µm aufgebracht.

[0024] In einer Testreihe 2 wurden analog zu Testreihe 1 zwei Elektrolysezellen im Dauerbetrieb getestet. Beide Zellen verfügen über eine aktive Elektrolysefläche von 2.7m² und sind mit Flemion Membranen F8020 ausgestattet. Die Dauerstromdichte betrug 4kA/m², die Betriebstemperatur 88°C, die NaCl-Anolytkonzentration 210 g/l, die NaOH-Katholytauslaufkonzentration von 32%w/w und der stöchiometrische Überschuss des feucht gesättigten Sauerstoff betrug wiederum 20%. Fig. 5 zeigt den Spannungsverlauf über 80 Betriebstage. Dabei werden für die zwei Elektrolysezellen unterschiedliche Symbole verwendet (geschlossene Rauten und offene Dreiecke).

[0025] Die Ergebnisse der Testreihe 2 gemäß Fig. 5 zeigen wiederum einen Spannungsanstieg. Diesmal erfolgte dieser kontinuierlich. Die während der Betriebszeit immer wieder vorkommenden An- und Abfahrvorgänge hatten keinen sichtbaren Einfluss auf die Zellspannung, wie das bei Testreihe 1 anhand Fig. 1 zu beobachten war.

[0026] Die Zellelemente wurden nach den 80 Betriebstagen inspiziert und der Zustand der metallischen Stützstruktur sowie des metallischen Federelements analysiert. Beispielhaft sind in Figur 6 im Maßstab 100:1 Querschliffe versilberter Nickeldrähte des Federelements dargestellt: Das Schliffbild zeigt deutlich bei der unteren Drahtprobe Abplatzungen des Silbers, während die obere Probe eine aufgelockerte Silberschicht und eine Abnahme der Schichtdicke um etwa 50% aufweist.

[0027] Materialvergleiche zwischen Proben aus dem oberen und unteren Bereich des Zellelements zeigen auch einen Transfer von aufgelöstem Silber, das oben korrosionsbedingt in Lösung geht und sich im unteren Bereich der Zelle wieder abscheidet (Daten nicht gezeigt). Es lässt sich somit festhalten, dass eine einfache galvanische Aufbringung einer Silberschicht auf Nickel unter oxidierenden Elektrolysebedingungen keinesfalls ausreicht, um eine elektrochemisch stabile Verbindung einzugehen.

[0028] Diese Versuche zeigen, dass ein weiterer Bedarf besteht, Beschichtungen bereitzustellen, die zu elektrochemisch stabilen Verbindungen in Form gleichbleibender Leitfähigkeiten der metallischen Komponenten der Kathodenhalbschale führen, ohne dass die oben genannten Nachteile auftreten.

[0029] Die vorliegende Erfindung soll somit folgende Aufgaben lösen:

- Bereitstellung einer alternativen Beschichtung zum Korrosionsschutz für die metallischen Zellelement-Komponenten der Kathodenhalbschale einer Elektrolysezelle
- Sicherstellung einer erhöhten Haftfestigkeit der Beschichtung auf den Oberflächen der Zellelement-Komponenten, so dass keine nichtleitenden Oxidschichten gebildet werden können
- Stabiler Betrieb einer Elektrolysezelle in Form einer möglichst konstanten Zellspannung über einen längeren Zeitraum bei gegebener Stromlast trotz einer beliebigen Anzahl an An- und Abfahrvorgängen und damit eine erhöhte Lebensdauer
- Minimierung der ohmschen und damit Leitfähigkeitsverluste beim Stromübergang von den metallischen Komponenten zum metallischen Träger der Sauerstoffverzehrkathode

[0030] Die Aufgabe wird gelöst durch eine Kathodenhalbschale einer Elektrolysezelle umfassend, metallische Zellelement-Komponenten, umfassend

- eine mit der Rückwand der Kathodenhalbschale verschweißte metallische Stützstruktur und mindestens einem darauf planparallel angeordneten metallischen Federelement,
- eine Sauerstoffverzehrkathode, die auf dem mindestens einen metallischen Federelement angeordnet ist, wobei die Sauerstoffverzehrkathode einen perforierten metallischen Träger und ein darauf mechanisch verpresstes Katalysatorband aus PTFE und Silberoxid umfasst, wobei das Silberoxid im Elektrolysebetrieb zu Silber reduziert wird und dabei eine durch eine hohe Leitfähigkeit gekennzeichnete einheitliche Verbindung zwischen den Komponenten der Sauerstoffverzehrkathode und dem mindestens einen Federelement erzeugt,

wobei mindestens eine der metallischen Komponenten mit einer elektrisch leitfähigen

[0031] Beschichtung versehen ist, die mindestens zwei Schichten umfasst, wobei

- eine erste Schicht, die direkt auf die Zellelement-Werkstoffe aufgebracht ist, aus der Gruppe Au, B-dotiertes Nickel, Ni-Sulfide, und Mischungen daraus ausgewählt wird, wobei diese erste Schicht eine Schichtdicke von 0,005 bis 0,2 µm aufweist, und
- eine auf der ersten Schicht aufgebrachte zweite Schicht aus Silber besteht, wobei diese zweite Schicht eine Schichtdicke von 0,1 bis 30 µm aufweist.

[0032] Die vorliegende Erfindung beansprucht außerdem, dass sämtliche in der Kathodenhalbschale enthal-

tenen Zellelement-Komponenten, die einen elektrischen Kontakt weitergeben, beschichtet sind. Bevorzugt weisen dabei diejenigen Zellelement-Komponenten der Kathodenhalbschale der Elektrolysezelle die erfindungsgemäße Beschichtung auf, die mit Lauge in Kontakt stehen.

[0033] Des Weiteren wird die Verwendung der erfindungsgemäßen Kathodenhalbschale der Elektrolysezelle in der Chlor-Alkali-Elektrolyse beansprucht.

[0034] Zur näheren Beschreibung der Erfindung werden die nachstehenden Figuren herangezogen:

Fig. 1: Elektrolysezellspannung der Testreihe 1: gezeigt ist der Spannungsverlauf über die ersten 65 Betriebstage einer Elektrolysezelle unter Einsatz einer Elektrode wie in DE 10 2004 034 886 A1 beschrieben.

Fig. 2: Vereinfachtes Stabilitätsdiagramm Ni-H₂O bei 85°C gegen NHE

Fig. 3: Vereinfachtest Stabilitätsdiagramm Au-H₂O bei 85°C gegen NHE

Fig. 4: Vereinfachtest Stabilitätsdiagramm Ag-H₂O bei 85°C gegen NHE

Fig. 5: Elektrolysezellspannung der Testreihe 2: gezeigt ist der Spannungsverlauf über 80 Betriebstage einer Elektrolysezelle unter Einsatz metallischer Zellelement-Komponenten, die mit einer 10 µm starken Silberschicht versehen sind.

Fig. 6: Querschliff eines versilberten Nickeldrahts im Maßstab 100:1 aus Testreihe 2

Fig. 7: Elektrolysezellspannung der Testreihe 3: gezeigt ist der Spannungsverlauf über 240 Betriebstage einer Elektrolysezelle unter Einsatz metallischer Zellelement-Komponenten, die mit einer 0,15 µm dünnen Goldschicht und einer 25 µm starken Silberschicht überzogen sind.

Fig. 8: Querschliff im Maßstab 25:1 des versilberten Nickeldrahts mit Goldzwischen-schicht aus Testreihe 3

Fig. 9: Querschliff im Maßstab 500:1 des versilberten Nickeldrahts mit Goldzwischen-schicht aus Testreihe 3

Fig.10: REM-Aufnahme von Ni-Ag-Bindeebene mit heller Goldschicht.

Fig. 11: Prinzipielle Anordnung der mit der erfindungsgemäßen Beschichtung versehenen metallischen Zellelement-Komponenten in

einer Kathodenhalbschale.

[0035] Aus der Werkstoffchemie ist bekannt, dass Nickel und Silber keine Verbindung eingehen. Selbst oberhalb des Schmelzpunktes lassen sich diese Metalle nicht mischen, sie bilden nur ein monotekisches Gefüge. Da dieses Verhalten für Mischungen von Nickel/Gold bzw. Gold/Silber nicht zutrifft, wurden Beschichtungsversuche von 3-Schicht Systemen begonnen. Als Ergebnis wurden die Nickelkomponenten zunächst mit einer dünnen 0,15 µm Goldschicht überzogen gefolgt von einer Silberschicht von 25 µm. Die so präparierten Nickel-Komponenten wurden in neu gefertigte Chlor-Alkali-Elektrolysezellen mit Sauerstoffverzehrkathoden eingesetzt und in Testreihe 3 einem Dauertest unterworfen.

[0036] In Testreihe 3 wurden analog zu Testreihe 2 zwei Elektrolysezellen im Dauerbetrieb getestet. Beide Zellen verfügen über eine aktive Elektrolysefläche von 2.7 m² und sind mit Flemion Membranen F8020 ausgestattet. Die Dauerstromdichte betrug 4 kA/m², die Betriebstemperatur 88°C, die NaCl-Anolytkonzentration 210 g/l, die NaOH-Katholytauslaufkonzentration von 32% w/w und stöchiometrische Überschuss des der feucht gesättigten Sauerstoff betrug wiederum 20%. Fig. 7 zeigt den Spannungsverlauf bei Testreihe 3 über 240 Betriebstage. Dabei werden für die zwei Elektrolysezellen unterschiedliche Symbole verwendet (geschlossene Rauten und offene Dreiecke).

[0037] Die Ergebnisse der Testreihe 3 gemäß Fig. 7 zeigen einen anfänglichen geringen Spannungsanstieg, der auf die Eigenschaften der eingesetzten Sauerstoffverzehrkathode zurückzuführen ist. Anschließend folgt eine stabile Phase über mehr als 200 Betriebstage. Eine Vielzahl von An- und Abfahrvorgängen haben keinen sichtbaren Einfluss auf die Zellspannung.

[0038] Nach Testende wurden die 3 metallischen Komponenten, die Stützstruktur, das Federelement und die Sauerstoffverzehrkathode einschließlich des Träger-netzes, inspiziert und der Zustand über Schliffbilder verifiziert. Dies ist in den Figuren 8 und 9 dargestellt. Eine merkliche Auflockerung der Schichten oder Abplatzungen wurden nicht beobachtet. Die Nickelstützstruktur ist gleichmäßig galvanisch versilbert, die Oberflächen sind leicht aufgeraut.

[0039] Überraschenderweise wurde bei der Inspektion auch eine physikalisch einheitliche Verbindung zwischen Sauerstoffverzehrkathode und dem darunter planparallel angeordneten Federelement gefunden. Das im Katalysatorband der Sauerstoffverzehrkathode verwaltete Silberoxid wird beim erstmaligen Anfahren der Elektrolysezelle zum Silber reduziert. Dabei entsteht aus dem sich bildenden Silberband, dem metallischen Träger der Sauerstoffverzehrkathode und dem mindestens einen Federelement, dass die erfindungsgemäße Beschichtung aufweist, eine physikalisch sehr einheitliche Verbindung, die sich bei der Demontage kaum lösen läßt, da sich die Silberschichten der Komponenten zumindest teilweise chemisch verbunden haben. Diese Art der Verbindung

führt zu geringen ohmschen Verlusten beim Stromtransport durch die Elektrolysezelle, so dass im Betrieb eine geringe und stabile Zellspannung im Langzeitbetrieb erhalten wird, die durch An- und Abfahrvorgänge nicht beeinträchtigt wird.

[0040] In Fig. 10 ist der Zustand der die Bindeebene zwischen Nickel und Silber bildenden Goldzwischen-schicht dargestellt. Auch hier ist keine Korrosion erkennbar.

[0041] Fig. 11 zeigt schließlich eine prinzipielle Anordnung der mit der erfindungsgemäßen Beschichtung versehenen metallischen Zellelement-Komponenten. Basis ist die Kathodenhalbschale (1). Parallel zur schmalen Seitenwand sind metallische Stege (2) angebracht, die sowohl mit der Rückwand als auch mit der Komponente Stromverteiler (3) verschweißt sind. Zwischen dem Stromverteiler (3) und der Sauerstoffverzehrkathode wird die Komponente Federelement (4) verpresst. Die dazu planparallel angeordnete Sauerstoffverzehrkathode besteht aus einem perforierten metallischen Träger bzw. Trägernetz (5) und einem darauf verwalzten Katalysatorband (6), das im bestimmungsgemäßen Betrieb der Elektrolysezelle mit dem metallischen Träger (5) und dem Federelement (4) eine Verbindung eingeht, die durch eine hohe Leitfähigkeit und damit einen geringen ohmschen Widerstand gekennzeichnet ist.

Patentansprüche

1. Kathodenhalbschale einer Elektrolysezelle umfassend, metallische Zellelement-Komponenten, umfassend

- eine mit der Rückwand der Kathodenhalbschale verschweißte metallische Stützstruktur und mindestens einem darauf planparallel angeordneten metallischen Federelement,
- eine Sauerstoffverzehrkathode, die auf dem mindestens einen metallischen Federelement angeordnet ist, wobei die Sauerstoffverzehrkathode einen perforierten metallischen Träger und ein darauf mechanisch verpresstes Katalysatorband aus PTFE und Silberoxid umfasst, wobei das Silberoxid im Elektrolysebetrieb zu Silber reduziert wird und dabei eine durch eine hohe Leitfähigkeit gekennzeichnete einheitliche Verbindung zwischen den Komponenten der Sauerstoffverzehrkathode und dem mindestens einen Federelement erzeugt,

wobei mindestens eine der metallischen Komponenten mit einer elektrisch leitfähigen Beschichtung versehen ist, die mindestens zwei Schichten umfasst, wobei

- eine erste Schicht, die direkt auf die Zellelement-Werkstoffe aufgebracht ist, aus der Gruppe

pe Au, B-dotiertes Nickel, Ni-Sulfide, und Mischungen daraus ausgewählt wird, wobei diese erste Schicht eine Schichtdicke von 0,005 bis 0,2 μm aufweist, und

- eine auf der ersten Schicht aufgebrachte zweite Schicht aus Silber besteht, wobei diese zweite Schicht eine Schichtdicke von 0,1 bis 30 μm aufweist.

2. Kathodenhalbschale einer Elektrolysezelle nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sämtliche Zellelement-Komponenten der Elektrolysezelle, die einen elektrischen Kontakt weitergeben, beschichtet sind.

3. Kathodenhalbschale einer Elektrolysezelle nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** sämtliche Zellelement-Komponenten der Elektrolysezelle, die mit Lauge in Kontakt stehen, beschichtet sind.

4. Verwendung der Kathodenhalbschale der Elektrolysezelle nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Elektrolysezelle bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse eingesetzt wird.

Claims

1. Cathode half-shell of an electrolysis cell encompassing metallic cell element components, comprising

- a metal support structure fused to the backside of the cathode half-shell and at least one metal spring element disposed plan-parallel on it;
- an oxygen-consuming cathode, disposed on said at least one metal spring element, whereby said oxygen-consuming cathode encompasses a perforated metal support and a catalyst belt consisting of PTFE and silver oxide mechanically pressed on said support, whereby said silver oxide is reduced to silver during electrolysis, thereby producing a unitary connection between the components oxygen-consuming cathode and the at least one metal spring element **characterized by** a high conductivity,

whereby at least one of said metal components is covered with an electric conductive coating, encompassing at least two layers, whereby

- a first layer, which is brought up directly on the cell element material, is selected from the group consisting of Au, B-doped nickel, Ni-sulfide and their mixtures, whereby said first layer has a thickness of 0.005 to 0.2 μm ; and
- a second layer brought up on said first layer consisting of silver, whereby said second layer

has a thickness of 0.1 to 30 μm .

2. Cathode half-shell of an electrolysis cell according to Claim 1, **characterized in that** all cell element components of said electrolysis cell, providing an electric contact, are coated. 5
3. Cathode half-shell of an electrolysis cell according to Claim 1 or 2, **characterized in that** all cell element components that are in contact with brine are coated. 10
4. Use of a cathode half-shell of an electrolysis cell according to any of the preceding claims, **characterized in that** said electrolysis cell is used in a chlorine-alkali electrolysis. 15

Revendications

1. Demi-coquille de cathode pour cellule d'électrolyse comprenant des composants métalliques d'élément de cellule, comprenant : 20
 - une structure métallique de soutien soudée à la paroi arrière de la demi-coquille de cathode et au moins un élément élastique disposé parallèlement à son plan, 25
 - une cathode à consommation d'oxygène disposée sur le ou les éléments métalliques élastiques, la cathode à consommation d'oxygène comprenant un support métallique perforé sur lequel un ruban de catalyseur en PTFE et oxyde d'argent est repoussé mécaniquement, l'oxyde d'argent étant réduit en argent en fonctionnement d'électrolyse et formant ainsi une liaison unitaire **caractérisée par** une haute conductivité entre les composants de la cathode à consommation d'oxygène et le ou les éléments élastiques, 30 35

au moins un des composants métalliques étant doté d'un revêtement électriquement conducteur qui comporte au moins deux couches, 40

 - une première couche appliquée directement sur les matériaux de l'élément de cellule étant sélectionnée dans l'ensemble constitué de Au, le nickel dopé par B, les sulfures de Ni et leurs mélanges, cette première couche présentant une épaisseur de 0,005 à 0,2 μm et 45 50
 - une deuxième couche appliquée sur la première couche étant constituée d'argent, cette couche présentant une épaisseur de 0,1 à 30 μm .
2. Demi-coquille de cathode pour cellule d'électrolyse selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** tous les composants des éléments de cellule de la cellule d'électrolyse qui établissent un contact élec-

trique sont revêtus.

3. Demi-coquille de cathode pour cellule d'électrolyse selon les revendications 1 ou 2, **caractérisée en ce que** tous les composants des éléments de cellule de la cellule d'électrolyse qui sont en contact avec base sont revêtus.
4. Utilisation de la demi-coquille de cathode pour cellule d'électrolyse selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la cellule d'électrolyse est utilisée en électrolyse de chlore et de métaux alcalins.

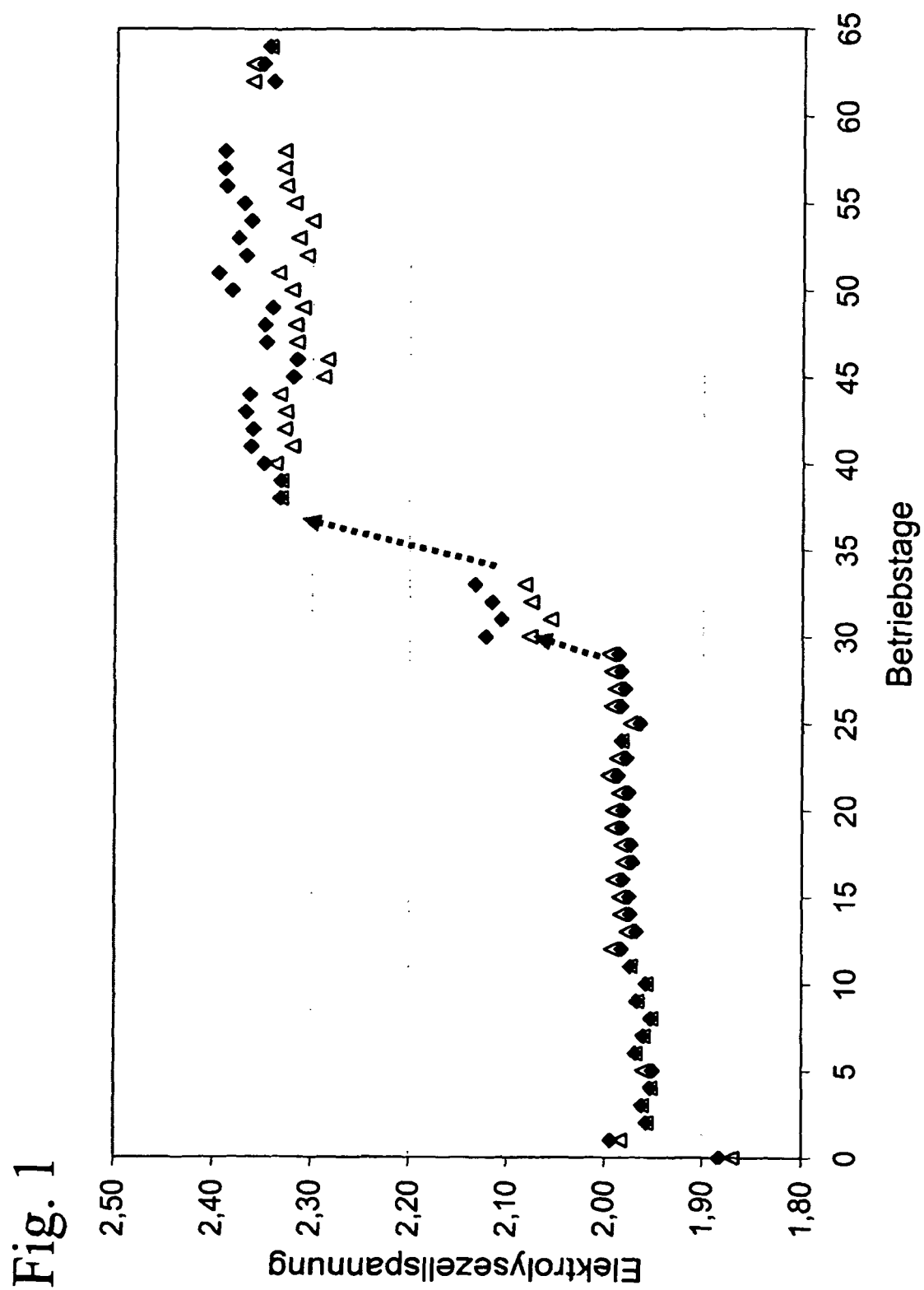


Fig. 2

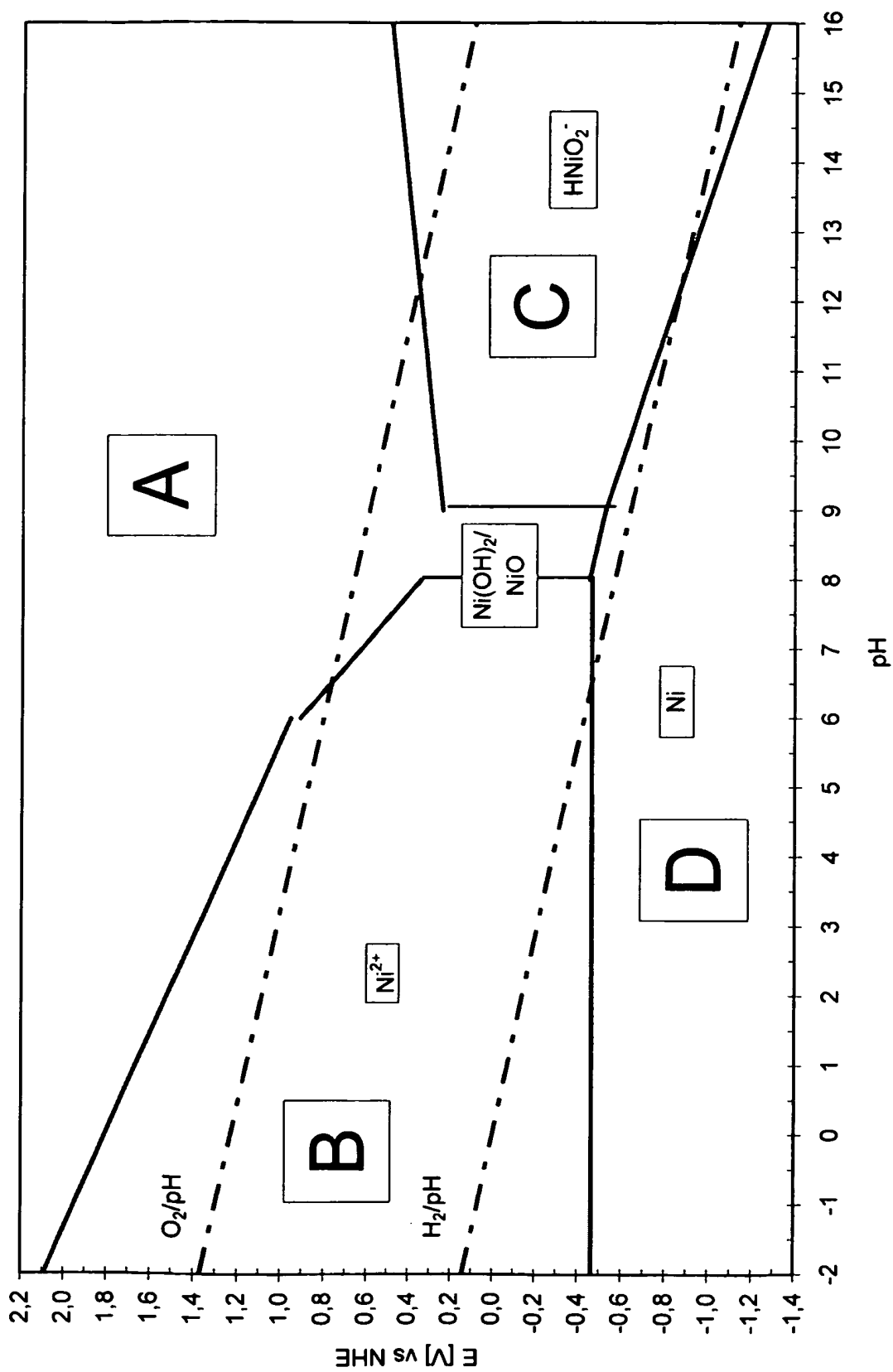


Fig. 3

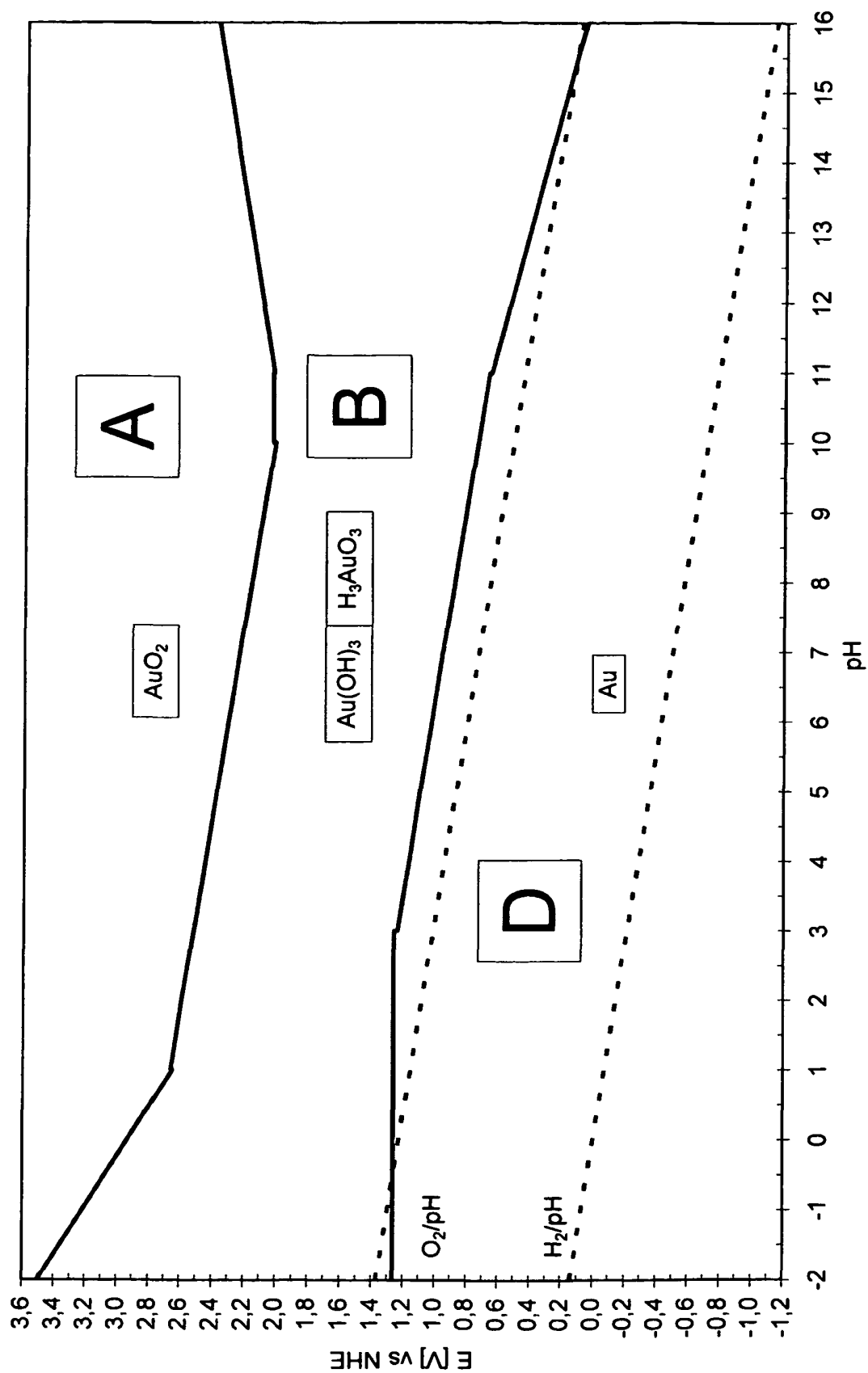


Fig. 4

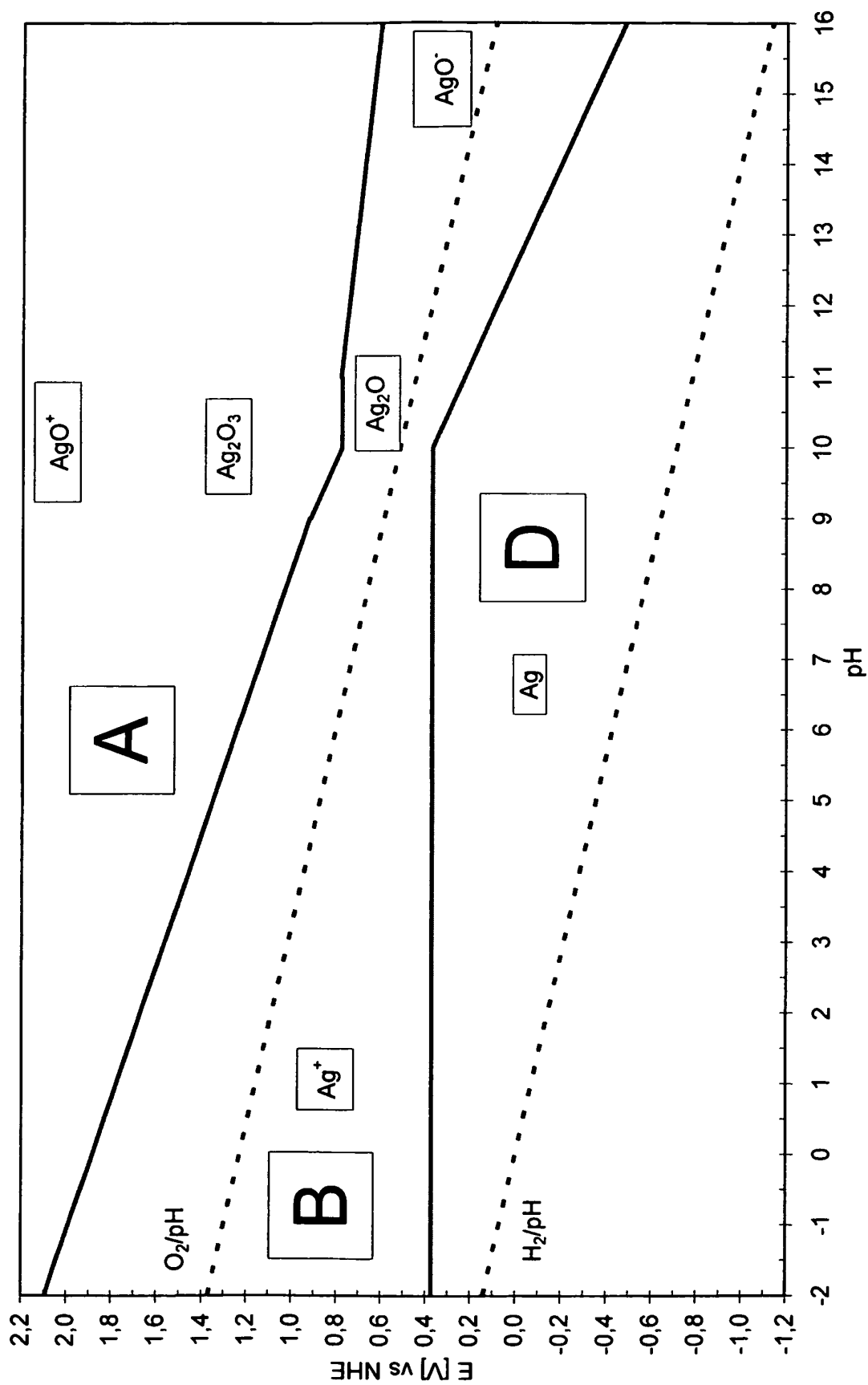


Fig. 5

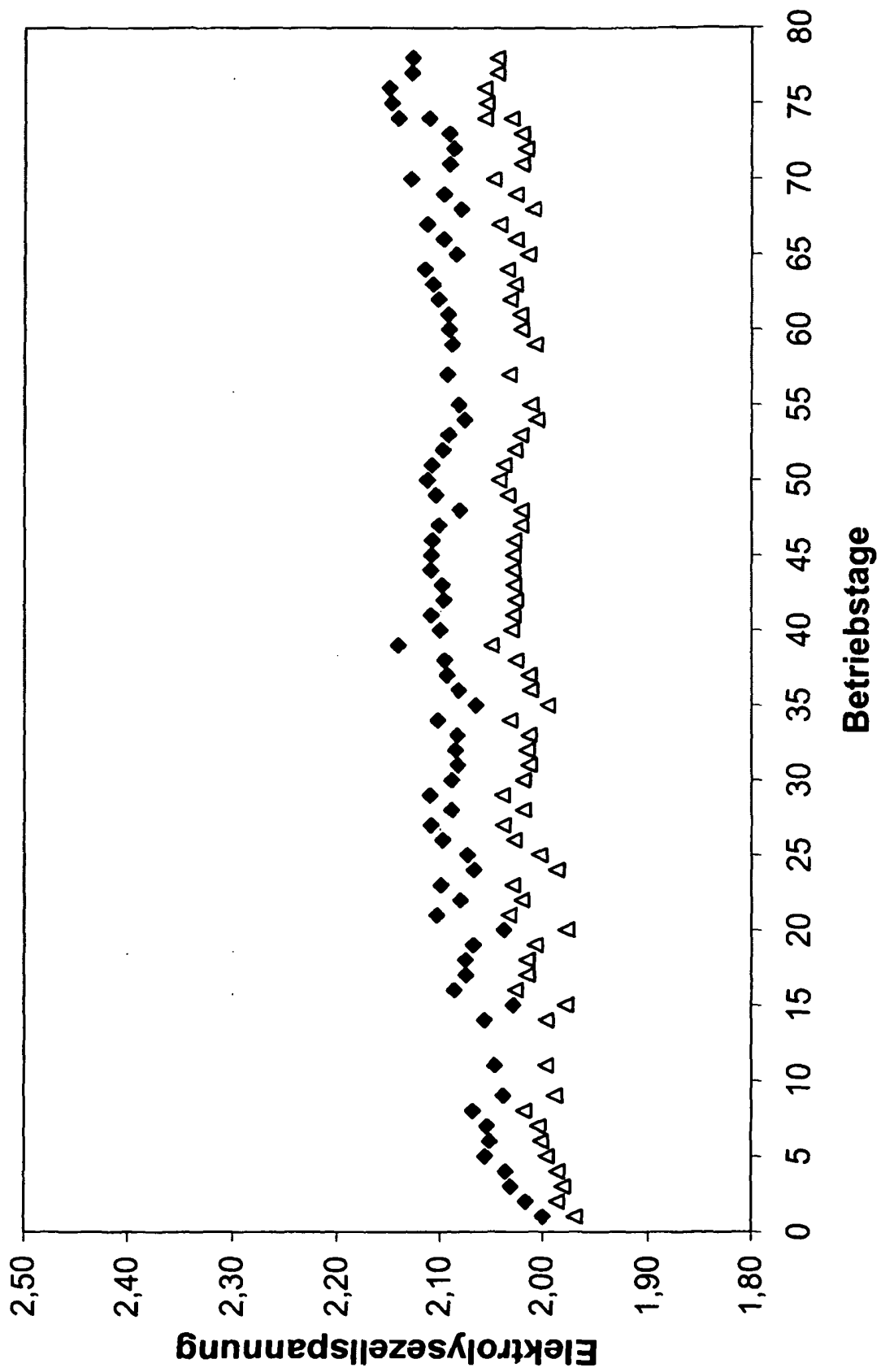


Fig. 6

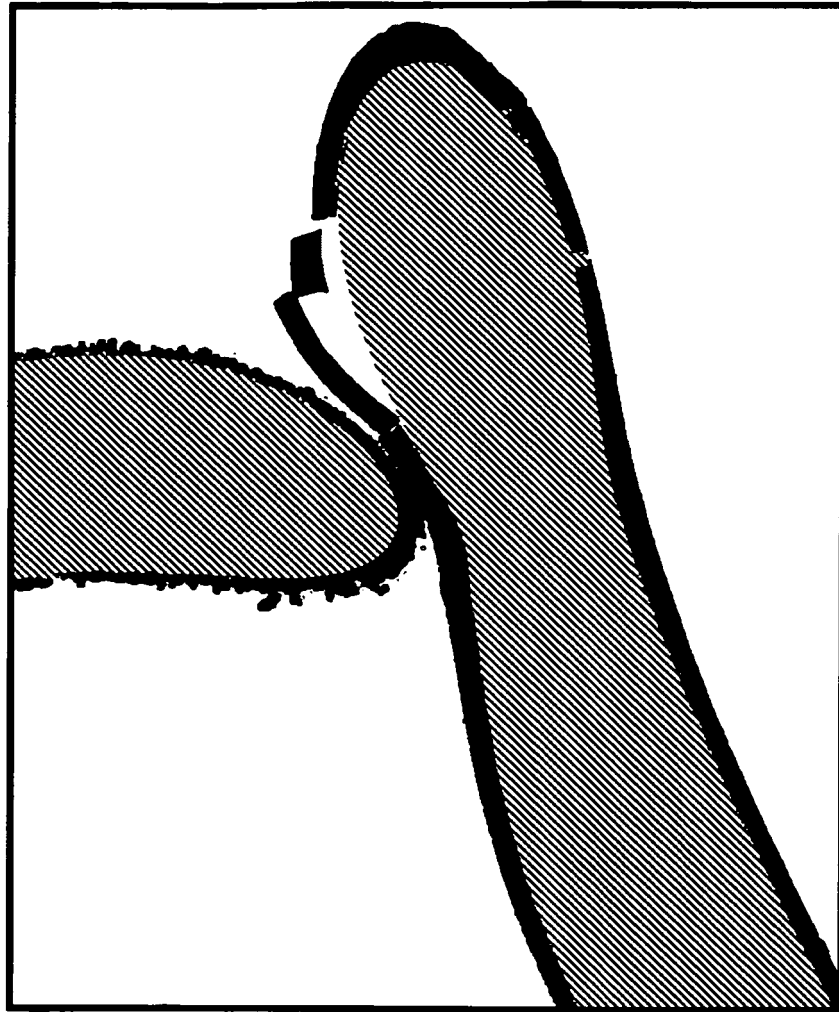


Fig. 7

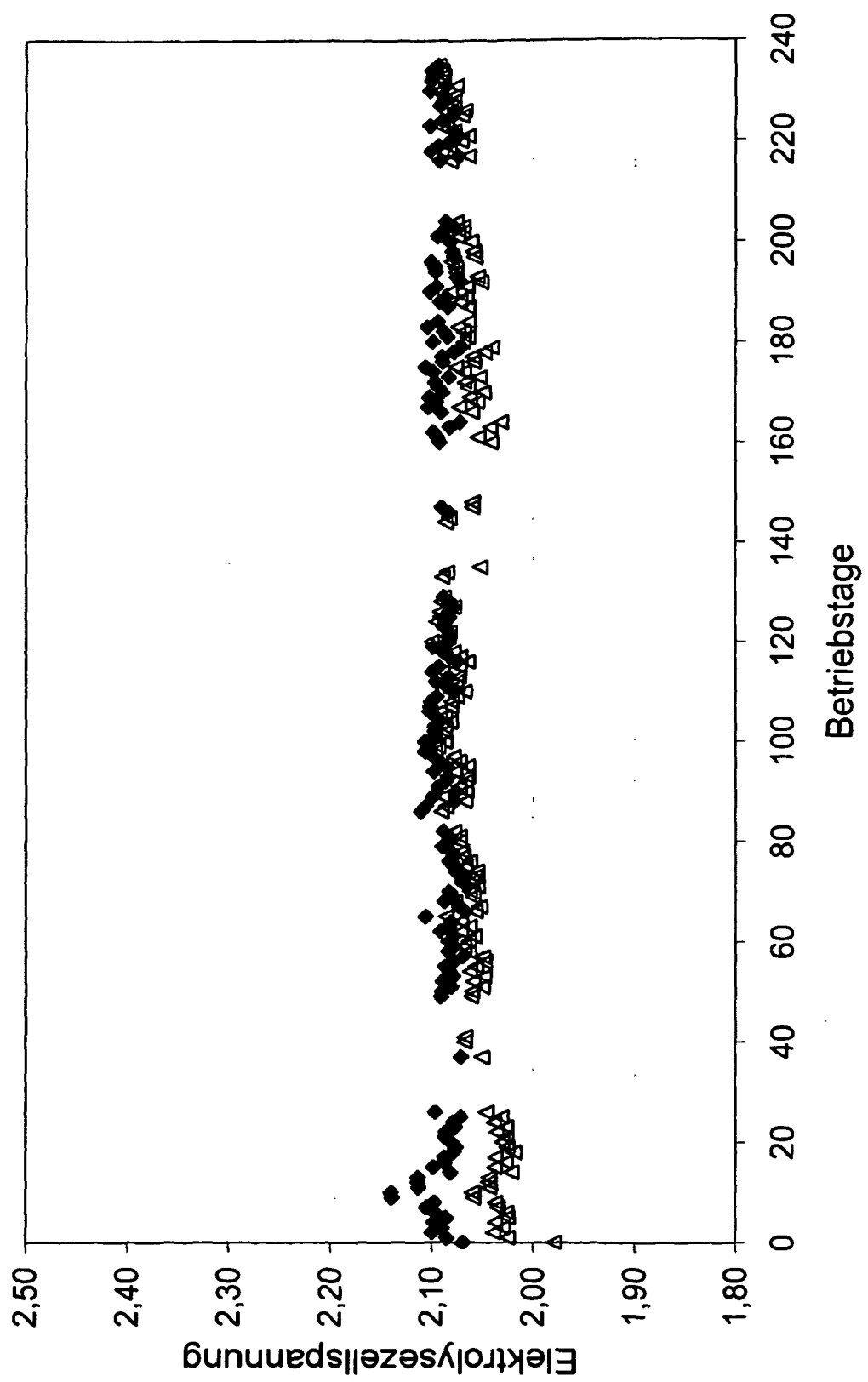


Fig. 8

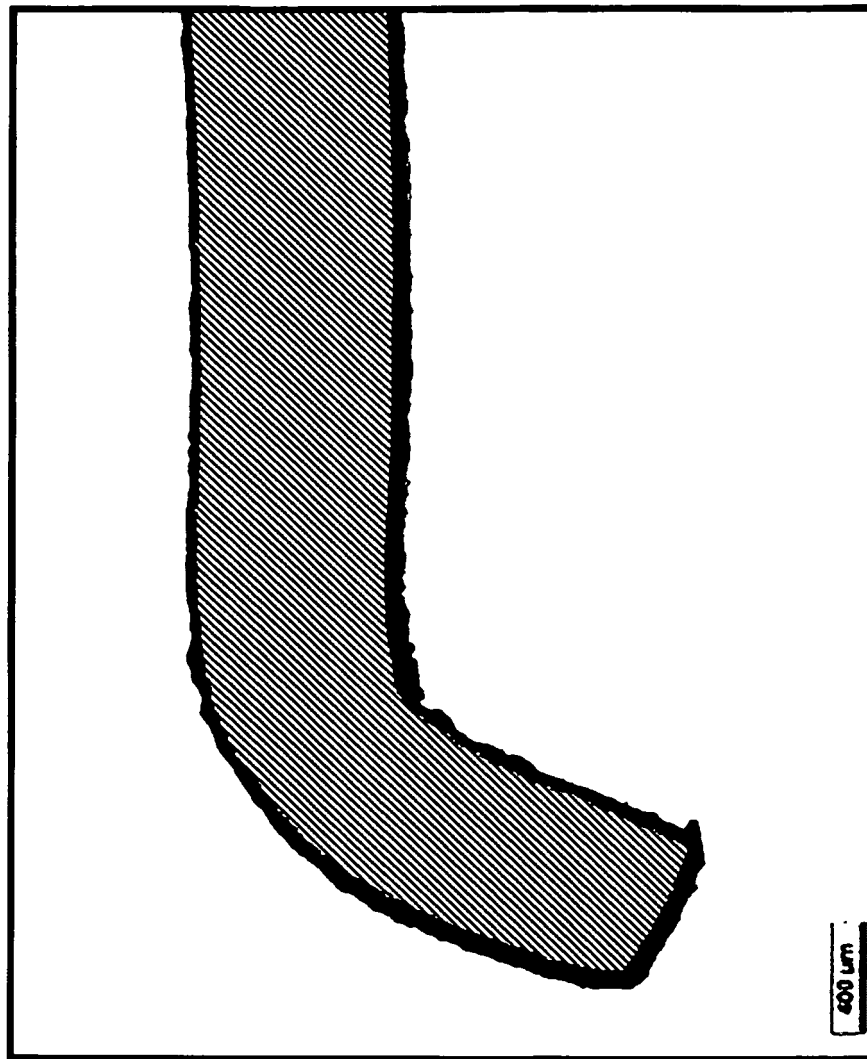


Fig. 9

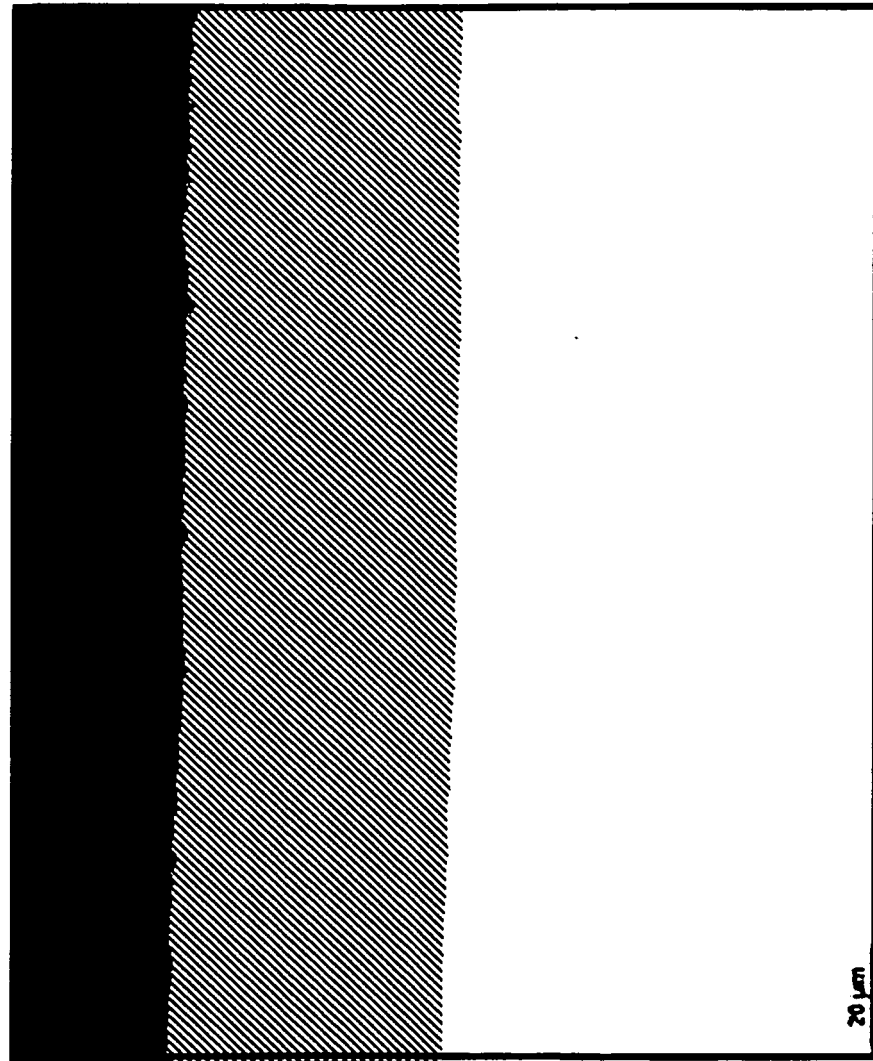


Fig. 10

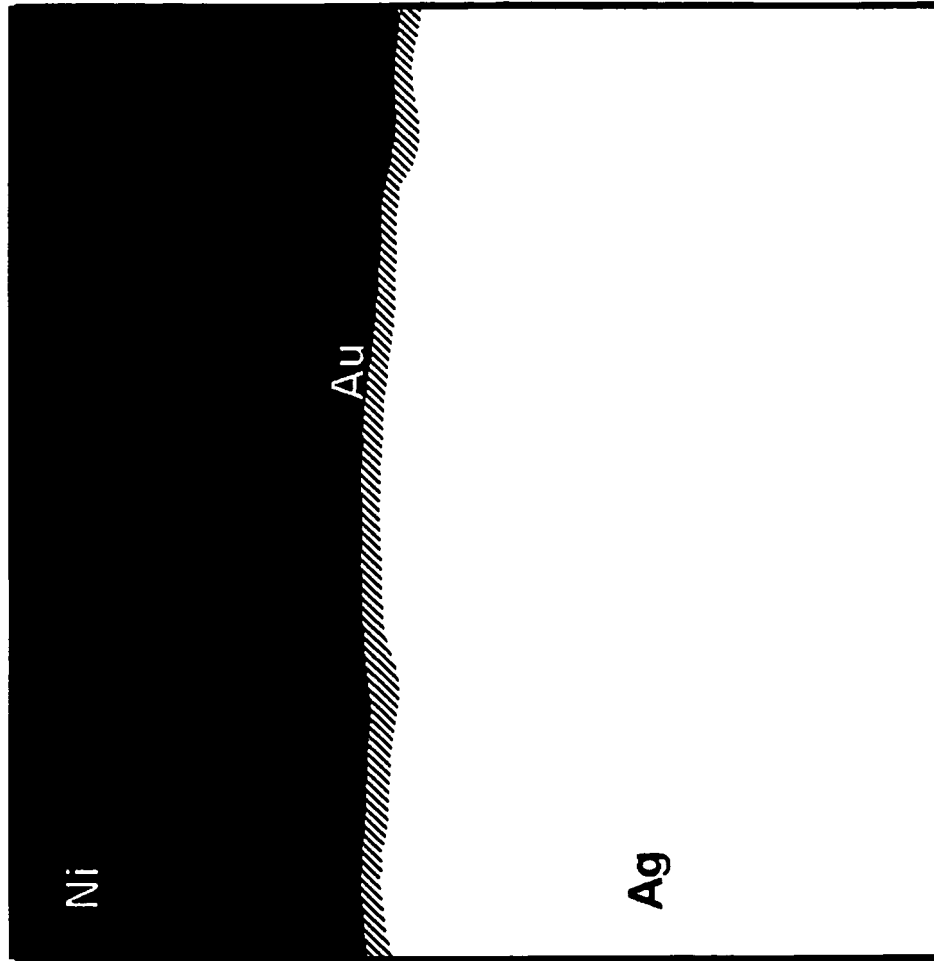
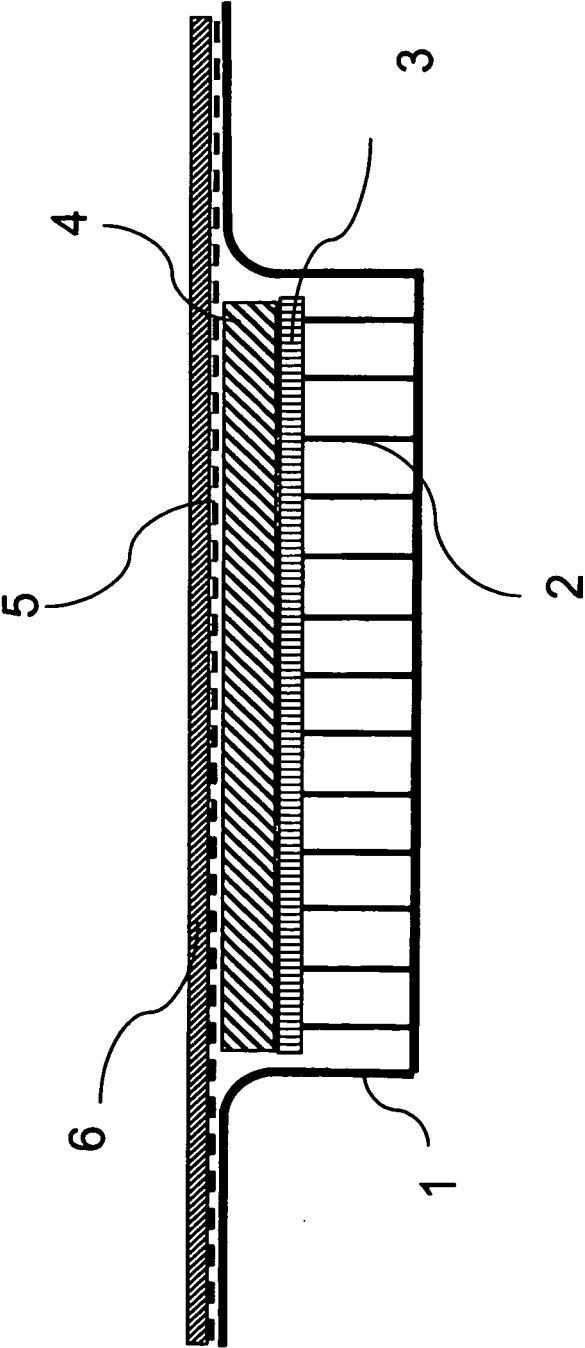


Fig.11



IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 1033419 B1 [0007]
- EP 1092789 A1 [0007]
- EP 1041176 A1 [0008]
- DE 102004034886 A1 [0009] [0010] [0013] [0015] [0034]
- EP 1402587 B1 [0010]
- DE 3710168 A1 [0010] [0012]
- EP 1601817 A1 [0011] [0012]
- US 7670472 B2 [0011] [0012]
- EP 1446515 A2 [0012]
- EP 1451389 A2 [0012]
- WO 0157290 A1 [0022]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **MARCEL POURBAIX.** Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. *umfangreiche Diagramme zur elektrochemischen Stabilität*, 1974 [0005]
- *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, 1974 [0016]