

(19) **DANMARK**



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT**

(11) **156586 B**



(21) Patentansøgning nr.: 2178/80

(51) Int.Cl.⁴ **C 25 B 11/06**

(22) Indleveringsdag: 19 maj 1980

(24) Løbedag: 21 sep 1979

(41) Alm. tilgængelig: 19 maj 1980

(44) Fremlagt: 11 sep 1989

(86) International ansøgning nr.: PCT/GB79/00154

(86) International indleveringsdag: 21 sep 1979

(85) Videreførelsesdag: 19 maj 1980

(30) Prioritet: 21 sep 1978 GB 7837556

(71) Ansøger: **THE *BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED**; Britannic House; Moor Lane; London EC2Y 9BU, GB

(72) Opfinder: **David Emmerson *Brown**; GB, **Mahmood Nouraldin *Mahmood**; GB, **Alan Keith *Turner**; GB, **Dermott *Wood**; GB

(74) Fuldmægtig: **Internationalt Patent-Bureau**

(54) **Elektrode til anvendelse i elektrokemiske celler og fremgangsmåde til dens fremstilling**

(56) Fremdragne publikationer

WO 79/00709

(57) Sammendrag:

2178-80

Den foreliggende opfindelse angår aktive elektroder indeholdende en overfladecentreret kubisk legering af Ni med Mo eller W som elektrokatalysatorer, og fremgangsmåder til fremstilling heraf. Sådanne elektroder har navnlig forbedret virkningsgrad og/eller stabilitet og kan anvendes i elektrokemiske celler, f.eks. til elektrolyse af vand eller saltvand.

DK 156586 B

Opfindelsen angår en elektrode til anvendelse i elektrokemiske celler, og hvorpå der er afsat en elektrokatalysator. Opfindelsen angår også en fremgangsmåde til fremstilling af sådanne elektroder.

- 5 En elektrokemisk celle er et organ, der som hovedbestanddele har i det mindste én anode, én katode og en elektrolyt. Cellen kan anvende elektrisk energi til opnåelse af en kemisk reaktion, som f.eks. oxidering eller reduktion af en kemisk forbindelse som i en elektrolytisk
- 10 celle. Som en anden mulighed kan den omdanne indre kemisk energi i et sædvanligt brændstof til lavspændt elektrisk jævnstrømsenergi som i en brændstofcelle. Elektroderne, navnlig katoden, i en sådan celle kan være af et forholdsvis billigt materiale, som f.eks. jern eller nikkel.
- 15 Elektroder af et sådant materiale udviser imidlertid tendens til lav aktivitet. Disse problemer kan i et vist omfang overvindes ved anvendelse af elektroder fremstillet med aktive ædelmetaller, som f.eks. platin. Disse ædelmetaller kan anvendes som katalytiske belægninger på over-
- 20 fladen af en elektrodekerne af billigt materiale. Sådanne katalysatorbelægninger betegnes elektrokatalysatorer. Mængden af ædelmetal, som kræves til høj aktivitet og stabilitet, leder i almindelighed til høje omkostninger.

- De ovennævnte problemer gør sig navnlig gældende i
- 25 elektrokemiske celler med en hydrogenelektrode. Sådanne elektrokemiske celler anvendes til adskillige formål, som f.eks. elektrolyse af vand til fremstilling af hydrogen og oxygen, i klorceller, hvor saltvand elektrolyseres, og i brændstofceller, som frembringer energi ved oxidering af hydrogen. Blandt disse processer anvendes elektrolyse af vand i industriel målestok til fremstilling
- 30 af hydrogen med høj renhed.

I tilfælde af fremstilling af hydrogen og oxygen ved elektrolyse af vand dekomponeres vand i sine grund-

stoffer ved passage af en strøm, f.eks. en jævnstrøm, mellem et par elektroder nedsænket i en passende vandholdig elektrolyt. Til opnåelse af de udviklede gasarter i en ren og sikker tilstand er der mellem elektroderne

5 til forhindring af gasblanding anbragt en iongennemtrængelig membran eller diafragma. Hovedelementerne i denne celle er således to elektroder, en diafragma og en passende elektrolyt, der fortrinsvis er en alkalisk elektrolyt, som f.eks. en vandig opløsning af natriumhydroxid

10 eller kaliumhydroxid som følge af disses høje ledningsevne og forholdsvis lave korrosivitet.

I dette tilfælde kan den over elektroderne påtrykte spænding V opdeles i tre komponenter, dekomponeringsspændingen for vand E_d , overspændingen ved elektroderne E_o

15 og det ohmske tab i elektrodemellemrummet, hvilket tab er produktet af celledstrømmen I og den elektriske resistans (inclusive membranresistansen) af dette mellemrum R .

Der haves således $V = E_d + E_o + IR$.

Ved 25°C og et tryk på én atmosfære er den reversib-

20 le dekomponeringsspænding for vand 1,23V. I praksis arbejder celler imidlertid ved spændinger på 1,8-2,2V som følge af bl.a. aktiveringsoverspænding.

Aktiveringsoverspænding skyldes langsomheden af reaktionerne ved elektrodeoverfladen og varierer med metal-

25 let i elektroden og dens overfladetilstand. Den kan reduceres gennem drift ved forhøjede temperaturer og/eller gennem anvendelse af forbedrede elektrokatalysatorer, men tiltager med strømtætheden i elektrodereaktionen. Anvendelsen af katoder indeholdende ædelmetal-elektrokatalysa-

30 torer, som f.eks. platin, medfører en reduktion i aktiveringsoverspænding. Den tekniske fordel, som opnås ved anvendelsen af sådanne ædelmetal-elektrokatalysatorer, opvejes imidlertid i det væsentlige af udgiften. Også anvendelsen af blandet kobolt/molybdenoxid som elektrokata-

35 lysator er blevet foreslået. En sådan elektrode kan fremstilles ved bemaling af et nikkelvæv med en blandet ko-

bolt/molybdenoxid-elektrokatalysator bundet med polytetrafluorethylen (PTFE) og efterfulgt af hårdning under hydrogen ved 300°C i 2 timer, og elektroden har fra starten et elektrodepotential i forhold til en reversibel hydrogenelektrode (RHE) på -182 mV ved en strøm på 1000 mA/cm² og 70°C. Hærdetemperaturen holdes normalt ved eller under 300°C til forhindring af for kraftig sintring af PTFE-bindingen, hvilket ville resultere i tab af aktivitet. Aktiviteten af denne elektrode aftager
5 også væsentligt, når den efterlades nedsænket i en alkalisk opløsning i tomgangstilstand, hvor ingen strøm passerer gennem cellen i lang tid, som for eksempel under nedkobling i et industrielt anlæg. Elektrodepotentialet stiger da til -300 mV i forhold til RHE som reference ved samme strømtæthed og temperatur. Dette tab
15 af aktivitet og virkningsgrad har hidtil forhindret blandet kobolt/molybdenoxid i at komme i betragtning som et alternativ til ædelmetal-elektrokatalysatorer. Stabiliteten af elektroder fremstillet ved ovennævnte teknik
20 er blevet forbedret ved tilsætning af stabiliseringsmidler til elektrolytten til opretholdelse af elektrodernes aktivitet over et tidsrum.

Ved opfindelsen tilsigtes det at frembringe aktive og stabile elektroder, som kan benyttes i elektrokemiske
25 celler.

U.S.A. patentskrift nr. 3 350 294 angår en elektrode med en belægning af en legering, der indeholder wolfram og molybden og et yderligere metal, som kan være nikkel. De i patentet beskrevne legeringer er således
30 trimetal-legeringer. De beskrevne legeringer er desuden ikke fladecentrerede, kubiske legeringer som tilfældet er med legeringerne i den foreliggende opfindelse, fordi legeringerne i nævnte patentskrift kan indeholde indtil 70% molybden. En fladecentreret legering af nikkel og
35 molybden kan ikke indeholde mere end 30% molybden. Desuden anvendes i nævnte patent en elektrolytisk proces til fremstilling af legeringerne.

I U.S.A. patentskrift nr. 4 086 149 beskrives elektrolytisk fremstillede metalliske belægninger, som indeholder phosphor, men det angives ikke, at der dannes en legering.

5 Det har nu vist sig, at elektroder med forholdsmæssigt højere aktivitet og stabilitet, for hvilke der ikke kræves tilsætning af stabiliseringsmidler, kan fremstilles ved belægning af elektroderne med en specifik legering som elektrokatalysator.

10 I overensstemmelse hermed er opfindelsen ejendommelig ved, at elektrokatalysatoren består af en kubisk fladecentreret legering af et nikkelmetal og enten molybden eller wolfram, hvilken legering indeholder mellem 5 og 30 atomprocent molybden eller wolfram.

15 Den fladecentrerede kubiske legering indeholder fortrinsvis mellem 10 og 20 atomprocent molybden eller wolfram.

Ifølge opfindelsen er en fremgangsmåde til fremstilling af metalelektroder, hvorpå der er afsat elektrokatalysatorer, ejendommelig ved, at et metalelektrodesubstrat med henblik på belægning af substratets overflade behandles med en homogen opløsning af en nikkelforbindelse og en molybden- eller wolframforbindelse, 25 hvilke forbindelser begge er i stand til at varmedekomponere til de tilsvarende oxider, og hvilken opløsning indeholder mellem 10 og 50 atomprocent molybden eller wolfram, at metalforbindelserne på substratoverfladen varmedekomponeres til de tilsvarende oxider eller blandede oxider, og at det oxidbelagte substrat 30 reduceres i en reducerende atmosfære ved forhøjet temperatur.

Metalelektrodesubstratet, hvorpå belægningen ifølge den foreliggende opfindelse udføres, kan være af forholdsvis billigt materiale, som f.eks. nikkel, jern, kobber, 35 titan og legeringer heraf eller af andre metalliske stoffer plateret med et hvilket som helst af disse materialer. Substratet kan have form af en tråd, et rør, en

stang, et plant eller krumt ark, en skærm eller et væv. En nikkelskærm eller et nikkelplateret jernsubstrat foretrækkes.

De metalforbindelser, som kan være til stede i den homogene opløsning, er hensigtsmæssigt forbindelser, som
5 er i stand til varmedekomponering til det tilsvarende oxid. Eksempler på forbindelser, som kan benyttes, omfatter nitraterne og kloriderne af nikkel og molybdat og wolframater, som f.eks. ammoniumparamolybdat og ammoniumwolframat. Hvis der benyttes en teknik, som muliggør direkte påsprøjtning af metaloxiderne, er metalforbindelserne i så fald oxiderne.
10

Den homogene opløsning af metalforbindelser, som benyttes til belægningen, kan være en intim blanding af de respektive faste metalforbindelser i fint fordelt tilstand, en fast opløsning af metalforbindelserne eller en opløsning af forbindelserne i et opløsningsmiddel. Den homogene opløsning indeholder passende mellem 10 og 50 atomprocent, fortrinsvis mellem 20 og 40 atomprocent, molybden eller wolfram, idet den resterende del er nikkel
15 til opnåelse af en elektrokatalysatorbelægning indeholdende legeringerne ifølge den foreliggende opfindelse. En intim blanding af de faste metalforbindelser kan være forud blandet eller blandes umiddelbart forud for kontakten med det substrat, der skal belægges. Et eksempel på
25 sidstnævnte er det tilfælde, hvor de respektive metalforbindelser sprøjtes separat, men samtidigt på substratet; ved forudblanding kan blandingen for eksempel påsprøjtes fra en enkelt sprøjtekanon. Hvor blandingerne er opløsninger i opløsningsmidler, kan opløsningsmidlet
30 være vandigt, som f.eks. vand, syre eller alkaliske systemer eller vandigt ethanol eller organiske opløsningsmidler, f.eks. methanol, ethanol, propanol, isopropanol, formamid eller dimethylformamid. Valget af et bestemt opløsningsmiddel vil afhænge af de ønskede metalforbindelsers opløselighed i opløsningsmidlet.
35

I visse tilfælde, hvor der anvendes vandige systemer, kan en eller flere af metalforbindelserne udvise tendens til fraseparering ved bundfældning, navnlig når

opløsningen henstår selv i et forholdsvis kort tidsrum. For eksempel udviser en vandig opløsning indeholdende nikkelnitrat og ammoniummolybdat tendens til bundfældning af en forbindelse ved henstand. I dette tilfælde er opløsningen ikke længere en homogen blanding med den anbefalede koncentration og kan derfor give utilfredsstillende resultater. Det har vist sig, at denne bundfældning kan undgås, navnlig i tilfælde af nikkel/molybden-systemer ved tilsætning af ammoniak til opløsningen, således at dennes pH-værdi bringes op på omkring 9.

Hvis den homogene opløsning er en væske, kan den påføres den substratoverflade, som skal belægges, ved f.eks. neddykning, påsprøjtning, vaskning eller ved platering fra en homogen opløsning. Det belagte substrat opvarmes herefter ved forhøjet temperatur til dekomponering af metalforbindelserne til tilsvarende oxider. Dekomponeringen udføres passende i luft ved en temperatur mellem 250° og 1200°C , fortrinsvis mellem 300° og 950°C . Påføringen af en belægning af den homogene opløsning på substratet efterfulgt af varmedekomponering kan gentages adskillige gange til sikring af en tilstrækkelig dækning af substratoverfladen med metaloxiderne.

Hvis på den anden side den homogene opløsning af metalforbindelserne er en blanding af faste stoffer, hvad enten disse er forudblandede eller ej, kan den påføres substratet ved smelteforstøvningsmetoder, som f.eks. flammeforstøvning eller plasmaforstøvning. Hvis metoder af denne art anvendes, udføres både belægningen af substraterne med metalforbindelserne og varmedekomponeringen af belægningen i et enkelt trin. Dette skyldes den forholdsvis høje temperatur, der er knyttet til sådanne metoder, hvorved metalforbindelserne kan forventes at dekomponere til deres oxider.

Substrat belagt med metaloxiderne enten fra en homogen væske eller en blanding af faste stoffer reduceres herefter ved opvarmning i en ovn i en reducerende atmosfære ved en temperatur mellem 250° og 700°C . Den reducerende

atmosfære er fortrinsvis hydrogen, og opvarmningstemperaturen er fortrinsvis mellem 350° og 600°C . Nogen variation i den optimale hærde temperatur kan opnås ved variation af varigheden af reduceringsbehandlingen.

5 Den overfladecentrerede kubiske legering blev karakteriseret ved røntgendiffraktionsundersøgelser (XRD) og celleparametre.

Ved udførelse af XRD-undersøgelserne blev røntgendiffraktometeret kalibreret under anvendelse af nikkelpulver (celleparameter, $a = 3,5235\text{\AA}$), og i alle målinger omtalt i det følgende og i de ledsagende eksempler blev benyttet kobber $K\alpha$ -stråling ($\lambda = 1,54184\text{\AA}$).

Atomprocentdelene af molybden og wolfram i de forskellige frambragte legeringer blev beregnet under anvendelse af Vegard's lov, under antagelse af nikkelpulvercelleparameteren som $a = 3,5235\text{\AA}$ og af molybdens atomradius som $1,404\text{\AA}$. På dette grundlag ville en 80/20 Ni/Mo FCC-legering have en celleparameter på $a = 3,6136\text{\AA}$. Ved interpolation kan celleparametrene for legeringer med andre sammensætninger konverteres til atomprocentdele. Lignende metoder blev anvendt for nikkel-wolfram FCC-legeringer, hvor de anvendte referencecelleparametre var $a = 3,5235\text{\AA}$ for nikkelpulver, og $a = 3,6198\text{\AA}$ for en 80/20 Ni/W FCC-legering.

25 Det viser sig, at aktiviteten af de elektrokatalytiske belægninger ifølge opfindelsen forøges gennem tilstedeværelsen af i det mindste en del af den overfladecentrerede kubiske legering af Mo eller W i Ni. Dette er bekræftet ved tilstedeværelsen af en sådan legering som en hovedbestanddel i hver af de eksemplificerede elektrokatalytiske formuleringer. Det vil også fremgå, at udover de på substratoverfladen tilstedeværende legeringer er også andre faser indeholdende metallerne til stede.

35 Elektrodefremstillingstrinene kan tilpasses til frembringelse af et passende niveau for katalysatorpåføringen på substratoverfladen. Katalysatorpåføringen er passende over 5 mg/cm^2 (baseret på vægten af de aktive elementer,

som afsættes på substratoverfladen), fortrinsvis over 10 mg/cm². I det enkelte tilfælde vil påføringen afhænge af den krævede mekaniske stabilitet og integritet af belægningen, det anvendte substrat og den celle, i hvilken elektroden skal benyttes. Det har imidlertid vist sig, at der ved anvendelse af en fremgangsmåde til elektrodefremstilling ifølge den foreliggende opfindelse kan opnås meget lave elektrodepotentialer af størrelsesordenen -70 mV i forhold til RHE ved en strømtæthed på 1 Amp/cm² ved 70°C i en 30% KOH-opløsning. Denne grad af reduktion af elektrodepotentialet vil ikke blot muliggøre drift af cellerne ved høj strømtæthed, men vil også væsentligt forøge sådanne cellers økonomiske virkningsgrad.

Opfindelsen illustreres yderligere af efterfølgende eksempler:

Eksempel 1

NiMo-legering

Opløsninger indeholdende krævede atomforhold mellem nikkel og molybden blev tilberedt ved blanding af udmålte rumfang af 3,4 mol nikkelnitrat hexahydrat og 1/7 mol ammoniumparamolybdat. De resulterende opløsninger blev stabiliseret ved tilsætning af koncentreret ammoniak, indtil en klar mørkeblå opløsning blev frembragt.

En belægning blev fremstillet ved sprøjtning af et nikkelnet med en belægningsopløsning indeholdende 60 atomprocent nikkel og 40 atomprocent molybden. Det belagte net blev herefter opvarmet til rødglødning i en nøgen flamme til dekomponering af metalsaltene til oxiderne. Dette trin blev gentaget, indtil en tilfredsstillende belægning var opnået. Det resulterende oxidbelagte net blev varmebehandlet i en hydrogenatmosfære ved 500°C i 1 time. Hovedfasen i denne præparering blev ved røntgenpulverdiffraktion identificeret som en FCC-struktur med en celleparameter $a = 3,585\text{\AA}$ (jf. for nikkel $a = 3,524\text{\AA}$), til bekræftelse af tilstedeværelsen af en nikkel-molybdenlegering med en molybdenkoncentration på 13,5 atompro-

cent. Den gennemsnitlige krystallitstørrelse bestemt ud fra spidsbredden ved den halve spidshøjde ved 311-diffraktionsspidsen var 43Å. Strukturens fladecentrerede kubiske symmetri blev bekræftet ved indexering af 111, 200, 220, 311 og 222 reflektionerne.

Efter IR-korrektion var potentialet af den belagte elektrode -60 mV i forhold til en reversibel hydrogen-elektrode (RHE) ved en strømtæthed på 0,5 A/cm² i 30 vægt/rumfangsprocent KOH ved 70°C ved anvendelse som hydrogenudviklende katode i en standard 3-rumscelle.

Eksempel 2

En belægning blev frembragt ved neddypning af et nikkelnet i en belægningsopløsning indeholdende 80 atomprocent nikkel og 20 atomprocent molybden som beskrevet i eksempel 1. Som før blev belægningen først konverteret til metaloxiderne og derefter reduceret ved 500°C i 1 time. Hovedfasen i denne præparering blev identificeret som en fladecentreret kubisk struktur med en celleparameter $a = 3,567\text{Å}$ (jfr. for nikkel 3,524Å) til bekræftelse af tilstedeværelsen af en nikkel-molybdenlegering med en molybdenkoncentration på 9,7 atomprocent. Den gennemsnitlige krystallitstørrelse (jfr. eksempel 1) var 54Å.

Potentialet af den belagte elektrode var -90 mV i forhold til RHE ved en strømtæthed på 1A cm² i 30 vægt/rumfangprocent KOH ved 70°C ved anvendelse som i eksempel 1.

Eksempel 3

NiW-legering

5 ml af en opløsning indeholdende 1,29 g vandfrit nikkelklorid opløst i 20 ml tørt methanol blev blandet med 5 ml af en opløsning indeholdende 1,453 g wolframhexaklorid opløst i 20 ml tørt methanol. Den resulterende homogene opløsning indeholdt nikkel og wolfram i atomforholdet 73/27.

En belægning blev frembragt ved neddykning af en sintret nikkelfane i denne belægningsopløsning. Den belagte nikkelfane med metalsaltene blev behandlet som i eksempel 1 til konvertering af metalsaltene til metal-oxiderne og derefter reduceret ved 500°C i $2\frac{1}{2}$ time. Hovedfasen i denne præparering blev identificeret som en fladecentreret kubisk struktur med en celleparameter $a = 3,564\text{\AA}$ (jfr. for nikkel $2,524\text{\AA}$) til bekræftelse af tilstedeværelsen af en nikkel-wolfram-legering med en wolfram-koncentration på 8,4 atomprocent.

Elektrodepotentialet for den belagte elektrode ved en strømtæthed på 1A/cm^2 ved 70°C var -134 mV (RHE) ved anvendelse som i eksempel 1.

Eksempel 4

Nedenstående resultater vedrørende elektrokemisk aktivitet af elektrokatalytiske belægninger opnået fra homogene opløsninger indeholdende varierende koncentrationer af molybden viser, at under 10 atomprocent Mo i en opløsning optræder der et markant fald i aktiviteten.

Under sådanne koncentrationer af Mo i den homogene opløsning sker der ingen frembringelse af de elektrokatalytisk aktive legeringer ifølge opfindelsen. Målingerne blev ingen udført under anvendelse af 30% vandig KOH som elektrolyt, og katodepotentialet i forhold til RHE blev målt ved passage af en strøm på 1 A/cm^2 ved 70°C efter anvendelse af IR-korrektion.

Virkning af molybden-indhold på aktivitet af elektro-
katalysatorer

Varmebehandlingstemperatur 500°C
 5 Strømtæthed 1A/cm²

	Atomprocent molybden baseret på total metal i homogenopløsning	Elektrode-potential i forhold til RHE (mV)
10	6,2	-297
	9	-200 (tiln.)
	11,8	-80
	15	-88
	20	-90
15	30	-83
	40	-89

P A T E N T K R A V

20 1. Elektrode til anvendelse i elektrokemiske cel-
 ler, og hvorpå der er afsat en elektrokatalysator,
 k e n d e t e g n e t ved, at elektrokatalysatoren be-
 står af en kubisk fladecentreret legering af et nikkel-
 metal og enten molybden eller wolfram, hvilken legering
 25 indeholder mellem 5 og 30 atomprocent molybden eller
 wolfram.

2. Elektrode ifølge krav 1, k e n d e t e g -
 n e t ved, at legeringen indeholder mellem 10 og 20
 atomprocent molybden eller wolfram.

30 3. Fremgangsmåde til fremstilling af metalelek-
 troder, hvorpå der er afsat elektrokatalysatorer ifølge
 krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at et metalelek-
 trodesubstrat med henblik på belægning af substratets
 overflade behandles med en homogen opløsning af en nik-
 35 kelforbindelse og en molybden- eller wolframforbindel-
 se, hvilke forbindelser begge er i stand til at varme-

dekomponere til de tilsvarende oxider, og hvilken opløsning indeholder mellem 10 og 50 atomprocent molybden eller wolfram, at metalforbindelserne på substratoverfladen varmedekomponeres til de tilsvarende oxider eller blandede oxider, og at det oxidbelagte substrat reduceres i en reducerende atmosfære ved forhøjet temperatur.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 3, kendet ved, at der anvendes en homogen opløsning indeholdende mellem 20 og 40 atomprocent molybden eller wolfram.

FIG.1POLARISATIONSKURVE

KATALYSATOR PÅ 80 MESH NIKKELSUBSTRAT

BETINGELSER 30% VÆGT/VOLUMEN 70°C.

SPÆNDINGER OVER FOR RHE.

ELEKTRODE JF. EKSEMPEL L OG 3.

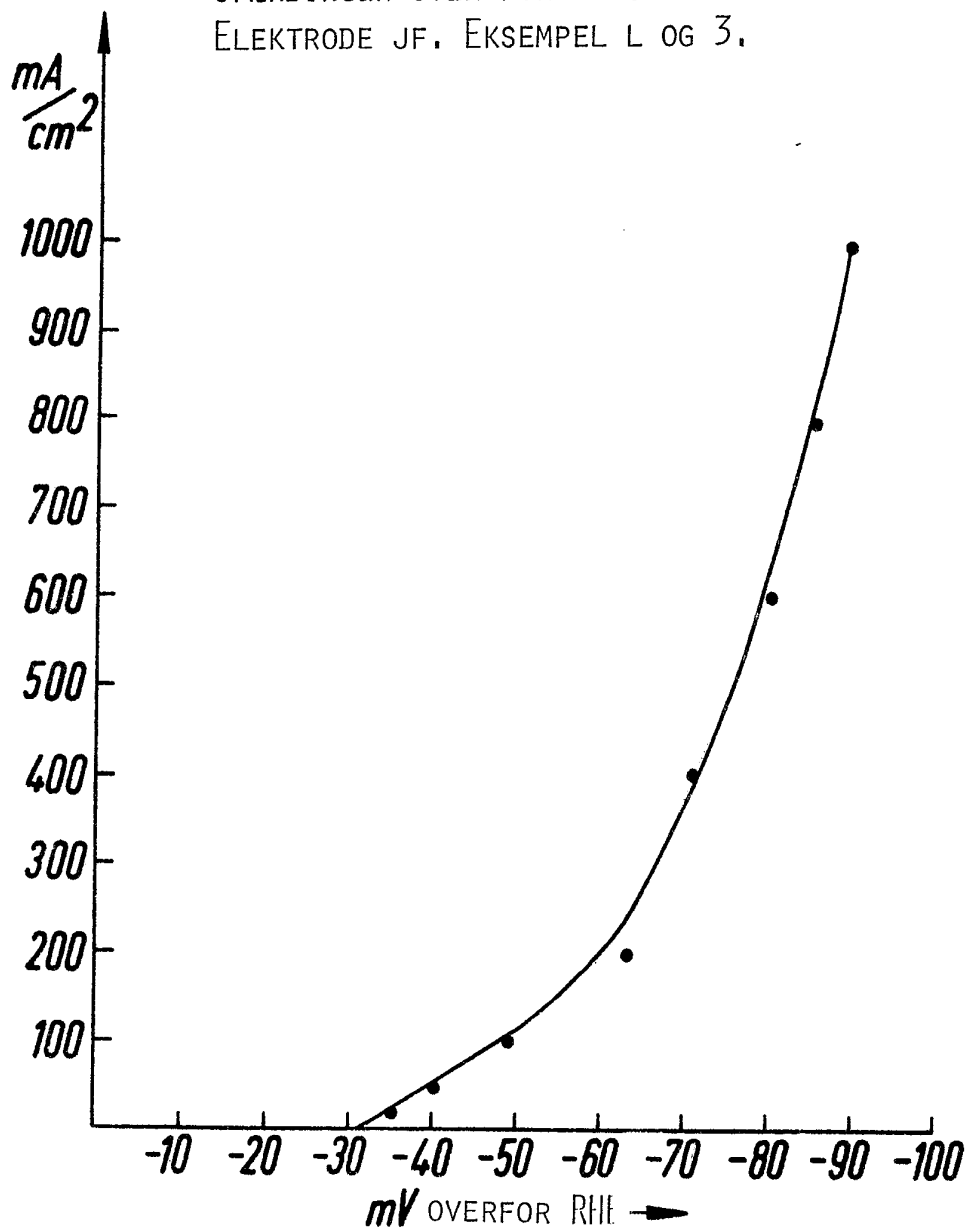


FIG. 2

