

Brevet N° **8 4 4 6 6**  
du **12 NOV. 1982**  
Titre délivré : **13 Juin 1983**

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

I/2062 LU



Monsieur le Ministre  
de l'Economie Nationale et des Classes Moyennes  
Service de la Propriété Industrielle  
LUXEMBOURG

## Demande de Brevet d'Invention

### I. Requête

Europäische Atomgemeinschaft (EURATOM) (1)  
Bâtiment Jean Monnet, Plateau du Kirchberg, Luxembourg

dépose ce **12 NOV. 1982** (3)  
à 10 heures, au Ministère de l'Economie Nationale et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :

**Verfahren zur katalytischen Aktivierung von Anoden und Kathoden durch "in-situ"-Formierung von Elektrokatalysatoren unter prozessgleichen oder prozessnahen Bedingungen** (4)

déclare, en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l(es) inventeur(s) est (sont) :

Hartmut WENDT, Forsthausstrasse 33, D-6110 Dieburg (5)

Jürgen KUELPS, Rosengasse 3, D-6502 Mainz-Kostheim

Helmut SCHNEIDER, Wilhelm-Leuschner-Strasse 31, D-6100 Darmstadt

Hans HOFMANN, Brentanostrasse 4, D-6052 Mühlheim 2

2. la délégation de pouvoir, datée de ..... le .....
3. la description en langue allemande ..... de l'invention en deux exemplaires ;
4. .... planches de dessin, en deux exemplaires ;
5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,

le .....  
revendique pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de (6) ..... déposée(s) en (7) .....  
le ..... (8)

au nom de EURATOM (9)  
élit domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg Europ. Atomgemeinschaft, Bâtiment Jean Monnet, Plateau du Kirchberg, Luxembourg (10)

sollicite la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à ..... mois.

Le Fondé de pouvoir .....

H. KRONZ

### II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Economie Nationale et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Industrielle à Luxembourg, en date du :

à 10 heures



Pr. le Ministre  
de l'Economie Nationale et des Classes Moyennes,  
p. d. [Signature]

A 63007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il y a lieu «représenté par ...» agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7) pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

EUROPAEISCHE ATOMGEMEINSCHAFT (EURATOM)

Patentanmeldung

Verfahren zur katalytischen Aktivierung von  
Anoden und Kathoden durch "in-situ"-Formierung  
von Elektrokatalysatoren unter prozessgleichen  
oder prozessnahen Bedingungen

Erfinder: Hartmut WENDT, Jürgen KUELPS,  
Helmut SCHNEIDER, Hans HOFMANN

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur katalytischen Aktivierung von Elektroden.

Elektrodenaktivierungen werden in mannigfachen Verfahren durchgeführt. Als Beispiel für Kathodenaktivierungen sei die Beschichtung von Elektroden durch kathodische Abscheidung eines elektrokatalytisch wirkenden Metalls oder einer Metallmischung bzw. einer Legierung, deren eine Komponente zwecke Erhöhung

der spezifischen Oberfläche auch anschliessend chemisch oder elektrochemisch herausgelöst werden kann sowie die Beschichtung durch Plasmaspritzen, Vakuumbedampfen oder Ionenimplantation genannt.

Das sogenannte Sprüh-Sinterverfahren sei beispielhaft für Anoden-Aktivierungen angeführt. Dabei werden Lösungen der Salze von Metallen, deren Ionen für die Bildung des häufig oxidischen Katalysators benötigt werden, durch Sprühen, Malen oder Tauchen auf die Elektrodenoberfläche gebracht, sodann getrocknet und durch Erhitzen bzw. Sintern bei kontrollierter Temperatur und Atmosphäre in z.B. Oxidschichten, die den Katalysator darstellen und eine mehr oder weniger genau definierte Zusammensetzung besitzen, überführt.

All diese Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, dass die Aktivierung der Elektroden zeitlich und örtlich getrennt vom Elektrolyseprozess durchgeführt wird.

Nur in Ausnahmefällen gelingt es, bei der Formierung besonders der oxidischen Katalysatoren einen Katalysator herzustellen, der bei der späteren Verwendung im Elektrolyseprozess unter den vorgegebenen Bedingungen (Elektrodenpotential, Elektrolytzusammensetzung u.a.) thermodynamisch und mechanisch stabil ist.

Die Folge ist häufig eine nicht oder nicht vollbefriedigende Langzeitstabilität des Elektrokatalysators mit der Notwendigkeit häufiger Reaktivierungen.

Das erfindungsgemässe Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass eine auf der Oberfläche der Elektrode haftende Schicht des Elektrokatalysators unmittelbar im Elektrolyseur und unter Arbeitsbedingungen (Druck, Temperatur, Elektrolytzusammensetzung, Stromdichte und/oder Elektrodenpotential) aufgebracht wird, die den normalen Arbeitsbedingungen der angestrebten Elektrolyse weitgehend gleichen.

Die Elektrolyse wird bei dem erfindungsgemässen Verfahren unter nur geringfügig veränderten Bedingungen durchgeführt oder fortgesetzt, wobei z.B. Metallionen, z.B. Ionen von Uebergangsmetallen oder andere Kationen oder Anion oder Moleküle die zur chemischen bzw. elektrochemischen Formierung des gewünschten Elektrokatalysators notwendig sind, in Form von Salzen oder Komplexen oder in Form mehr oder weniger löslicher Verbindungen in möglichst niedriger Konzentration und in der minimalen Menge, die für die Bildung einer wirksamen Katalysatorschicht gerade notwendig ist, dem Elektrolyten zugesetzt werden. Zu diesem

Zweck ist es in vielen Fällen möglich, die Aktivierung innerhalb relativ kurzer Zeiten durchzuführen, ohne die Zusammensetzung des Elektrolyten wesentlich zu verändern. Durch derartige anodische (z.B. von oxidischen Katalysatoren) oder kathodische (z.B. von metallischen Katalysatoren) in-situ-Formierung von Elektrokatalysatoren gelangen die Bestandteile des Katalysators auf dem Wege über Elektrolyten (über die Kette: homogene Lösung, Stofftransport auf die Elektrode, Formierung durch kathodische oder anodische Bildung und Abscheidung des Elektrokatalysators) auf die Elektroden, was einen zusätzlichen mechanischen Arbeitsgang, wie z.B. Aufsprühen, überflüssig macht.

Durch die erfindungsgemässe in-situ-Auftragung wird erreicht, dass der Elektrokatalysator entsprechend den Formierungsbedingungen, welche weitgehend den Arbeitsbedingungen der Elektrolyse entsprechen, in einer Form (chemische Zusammensetzung, Modifikation, atomare, mikroskopische und makroskopische Struktur) auf der Elektrode niederschlagen wird, in der er bei den angestrebten Arbeitsbedingungen grösstmögliche chemische und mechanische Stabilität aufweist.

Es erfolgt nämlich ausser der Formierung der thermodynamisch stabilsten Phase, der Niederschlag einer mechanisch sehr stabilen Struktur, da die Abscheidung des Elektrokatalysators unter mechanischen Bedingungen (z.B. Blasenbildung an gasentwickelnden Elektroden oder hohe Relativbewegung des Elektrolyten gegenüber der Elektrode durch Umpumpen oder Gassiphonwirkung von entwickelten Gasen), die gleichfalls den praktischen Elektrolysebedingungen weitgehend entsprechen, geschieht.

Durch beide Voraussetzungen

a) thermodynamische Stabilität des Elektrokatalysators,

b) mechanische Stabilität des Elektrokatalysators

unter den angestrebten Elektrolysebedingungen, die durch die erfindungsgemässe in-situ-Formierung von Elektrokatalysatoren möglich wird, ist grösstmögliche Gewähr der Langzeitstabilität des Elektrokatalysators gegen chemisch und elektrochemisch bedingte Veränderung sowie Desaktivierung sowie mechanische Erosion und Abtragung gegeben.

Ausserdem erlaubt das erfindungsgemässe Verfahren zu jeder Zeit die Erneuerung der Elektrodenaktivierung nach eventuell eingetretener Desaktivierung ohne Unterbrechung des laufenden Elektrolysebetriebes.

#### Beispiel 1

Gleichzeitige in-situ-Aktivierung von Anoden und Kathoden für die alkalische Wasserelektrolyse.

In einer  $4 \text{ cm}^2$  Mikrozele mit Sandwichanordnung von Anode, Diaphragma und Kathode wird in 50 Gew.-% KOH bei  $90^\circ\text{C}$  Wasser elektrolysiert. Die nominelle Stromdichte beträgt  $1 \text{ A/cm}^2$ .

Nach 200 Betriebsstunden weist die Kathode eine Ueberspannung von - 350 Millivolt auf, die Anode hat eine Ueberspannung von + 350 mV. Man gibt zu dem Elektrolyten (1 l, 50 Gew.-% KOH) Cobaltnitratlösung in einer Menge, die 65 mg Cobalt entspricht. Das Cobalt löst sich sofort im Elektrolyten in Form eines tiefblau gefärbten Cobalt-II-hydroxykomplexes, dessen Farbe innerhalb einiger Minuten wieder verschwindet. Nach 40 Minuten ist die Ueberspannung um 20 Millivolt verbessert, während die Verbesserung des Anodenpotentials 50 Millivolt beträgt. Während der nächsten 300 Betriebsstunden beobachtet man kein erneutes Anwachsen der anodischen und kathodischen Ueberspannung.

#### Beispiel 2:

Aktivierung der Anode für die alkalische Wasserelektrolyse durch "in-situ"-Abscheidung eines Cobalt-Mangan-Mischoxids auf der Anode.

In einem Experiment, wie unter Beispiel 1 beschrieben, wird nach 350 Betriebsstunden zu 1 l alkalischem Elektrolyten Cobaltnitrat und Mangansulfat in einer Menge zugesetzt, die 20 mg Cobalt und 20 mg Mangan entspricht. Die Salze werden in 2 l Wasser gelöst und im Laufe von 30 Stunden zu Elektrolyten nach Massgabe des Wasserverlustes zugesetzt, wobei die Konzentration des Cobalts bzw. Mangans im alkalischen Elektrolyten nie  $10^{-5} \text{ Mol/l}$  übersteigt. Im Laufe von 40 Stunden verringert sich die anodische Ueberspannung um 90 mV und bleibt während der folgenden 200 Stunden unverändert.

### Beispiel 3

Aktivierung der Kathode für die alkalische Wasserelektrolyse durch "in-situ"-Abscheidung von feinverteilten Eisen-whiskern auf der Kathode.

In einem Experiment, wie unter Beispiel 1 beschrieben, fügt man zu 1 l des Elektrolyten 1 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , das bei  $90^\circ\text{C}$  in 50 Gew.-% KOH eine Löslichkeit von etwa  $10^{-3}$  Mol/l besitzt, hinzu. Nach 30 Stunden haben sich auf der Kathode feine Eisennädelchen abgeschieden, und die kathodische Ueberspannung ist um 100 mV (auf - 250 mV) gesunken.

### Beispiel 4

Aktivierung der Kathode für die alkalische Wasserelektrolyse durch "in-situ"-Abscheidung von Zink auf einer bereits mit feinverteiltem Raney-Nickel beschichteten Kathode.

In einem Experiment, wie mit Beispiel 1 beschrieben, wird als Kathode ein Nickellochblech eingesetzt, auf dem 115 mg pro  $\text{cm}^2$  feinverteiltes Ranynickel (Auftragung nach [2]) aufgetragen ist. Nach 100 Betriebstunden beträgt die kathodische Ueberspannung ( $90^\circ\text{C}$ , 50 Gew.-% KOH,  $1 \text{ A/cm}^2$ ) - 225 Millivolt.

Auf Zusatz von  $\text{ZnO}$  (das sich sofort als Zinkhydroxo-Komplex auflöst) in einer Menge, die 0,01 Mol/l Zink in alkalischen Elektrolyten entspricht, fällt nach vorübergehendem Anstieg die kathodische Ueberspannung um weitere 60 mV innerhalb 20 Studen und bleibt für die nächsten 50 Stunden unverändert.

ANSPRUCH

Verfahren zur katalytischen Aktivierung von Elektroden, dadurch gekennzeichnet, dass eine auf der Oberfläche der Elektrode haftende Schicht des Elektrokatalysators unmittelbar im Elektrolyseur und unter Arbeitsbedingungen (Druck, Temperatur, Elektrolytzusammensetzung, Stromdichte und/oder Elektrodenpotential) aufgebracht wird, die den normalen Arbeitsbedingungen der angestrebten Elektrolyse weitgehend gleichen.

\*

\*

\*



*H. Kronz*  
H. KRONZ