(12) **PATENT**

(19) NO (11) **331842** (13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl.
B01J 23/46 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01)
C25B 11/04 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20062368	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2004.10.29 PCT/EP2004/12290
(22)	Inng.dag	2006.05.24	(85)	Videreføringsdag	2006.05.24
(24)	Løpedag	2004.10.29	(30)	Prioritet	2003.10.29, DE, 103 50 563
(41)	Alm.tilgj	2006.05.24			
(45)	Meddelt	2012.04.16			

(73) Innehaver Umicore AG & Co KG, Rodenbacher Chaussee 4, DE-63457 HANAU-WOLFGANG, Tyskland
(72) Oppfinner Marco Lopez, Lupinenweg 18, DE-60433 FRANKFURT, Tyskland
Andreas Schleunung, Danziger Strasse 4, DE-63762 GROSSOSTHEIM-RINGHEIM, Tyskland
Peter Bierbach, In den Steinäckern 9, DE-63517 RODENBACH, Tyskland
(74) Fullmektig Zacco Norway AS, Postboks 2003 Vika, 0125 OSLO, Norge

(54) Benevnelse **Katalysator for vannelektrolyse og fremgangsmåte for dens fremstilling og anvendelse**

(56) Anførte publikasjoner JP 10273791 A, US 2003/0057088 A1

(57) Sammendrag

Oppfinnelsen er innrettet mot iridiumoksidbaserte katalysatorer for anvendelse som anodekatalysatorer i PEM-vannelektrolyse. Kompositttkatalysatormaterialene omfatter iridiumoksid (IrO_2) og eventuelt ruteniumoksid (RuO_2) i kombinasjon med et uorganisk oksid med høyt overflateareal (for eksempel TiO_2, Al_2O_3, ZrO_2 og blandinger av disse). Det uorganiske oksidet har et BET-overflateareal i området 50 til 400 m^2/g, en vannløselighet lavere enn 0,15 g/I og er tilstede i en mengde på mindre enn 20 vekt-% basert på totalvekten av katalysatoren. Katalysatormaterialene er kjennetegnet ved en lav oksygenoverspenning og lang levetid ved vannelektrolyse. Katalysatorene anvendes i elektroder, katalysatorbelagte membraner og membran-elektrode-sammenstillinger for PEM-elektrolysatorer så vel som i regenerative brenselceller (RFC), sensorer og andre elektrokjemiske anordninger.

Den foreliggende oppfinnelsen vedrører edle metalloksidkatalysatorer, spesielt iridiumoksidbaserte katalysatorer for vannelektrolyse, regenerative brenselceller ("regenerative fuel cells", RFC) eller oksygengenerende elektroder i forskjellige elektrolyseanvendelser. Videre er det beskrevet en fremgangsmåte for fremstilling av katalysatorene og anvendelse av disse katalysator-materialer i elektroder, katalysatorbelagte membraner ("catalyst-coated membranes", CCM,er) og membranelektrodesammenstillinger ("membran-electrode-assemblies", MEA'er) for vannelektrolyseanordninger.

Hydrogen vil bli en hovedenergibærer i et fremtidig energiregime basert på fornybare ressurser. Vannelektrolyse er den mest praktiske måten å produsere hydrogen ved anvendelse av fornybare ressurser. Investerings- og produksjonskostnader for elektrolyseanordninger definerer den totale økonomien til systemet og vil bestemme om dette blir en brukbar og sannsynlig fremgangsmåte for hydrogenproduksjon. Produksjonskostnadene for hydrogen ved vannelektrolyse er i en stor grad påvirket av det elektriske kraftforbruk, som kan være omtrent 70% av de totale produksjonskostnadene for hydrogen.

To forskjellige typer vannelektrolyseanordninger er vanligvis brukt i kjent teknikk: Alkaliske elektrolysatorer og PEM vannelektrolysatorer. Vannelektrolysatorer ved anvendelse av en polymer elektrolyttmembran ("polymer electrolyte membrane", PEM) sammen med edelmetallkatalysatorer er i stand til å drives ved betydelig høyere strømtettheter og ved et lavere spesifikt energiforbruk sammenlignet med konvensjonelle alkaliske elektrolysatorer, noe som gir fordelen med høyere utnyttelse av utstyret og reduserte produksjonskostnader. I de beste PEM-elektrolysatorene har det blitt oppnådd en cellespenning på 1,67 V ved 3 A/cm^2. Denne cellespenningen er sammenlignbar med den til moderne alkaliske elektrolysatorer som typisk drives ved 0,2 A/cm^2. Dette betyr at de basiske elektrolysatorene trenger 15 ganger større aktivt areal for å fremstille samme mengde hydrogen ved det samme elektriske energiforbruket sammenlignet med et PEM-elektrolysesystem.

Den foreliggende oppfinnelsen er derfor innrettet mot forbedringer av katalysatorer for PEM-vannelektrolysatorer.

I prinsipp er PEM-vannelektrolysatorer bygget opp på lignende måte som en PEM-brenseselcelle, imidlertid virker de på forskjellige måter. Under PEM-brenselcelle-driften finner oksygenreduksjon sted ved katoden og hydrogenoksidasjonen ved anoden

i brenselcellen. For å oppsummere, blir vann og elektrisk strøm produsert. I en PEM-vannelektrolysator er den elektriske strømmen og elektrodene reversert og vann-dekomposisjon finner sted. Oksygenutvikling skjer ved anoden (forkortet "OER" = oxygen evolution reaction) og reduksjon av protoner (H+), som går gjennom polymer-elektrolyttmembranen, finner sted ved katoden (forkortet "HER" = hydrogen evolution reaction). Som et resultat av dette, dekomponeres vann til hydrogen og oksygen ved hjelp av strøm. Reaksjonene kan oppsummeres ved følgende ligninger:

$$2\,H_2O \Rightarrow O_2 + 4\,H+ + 4\,e- \qquad \text{(OER)}$$

$$4\,H+\,4\,e- \Rightarrow 2\,H_2 \qquad \text{(HER)}$$

PEM-vannelektrolysatoren omfatter generelt en polymerelektrolyttmembran (for eksempel Nafion® av DuPont), som er klemt mellom et par elektrodelag og et par porøse strømkollektorer (eller gassdiffusjonslag) montert respektivt på begge sider av elektrodelagene.

I PEM-brenselcelleelektrodene anvendes platina på karbonkatalysatorer for begge, både anodeelektrokatalysator (for hydrogenoksidasjon) og katodeelektrolysator (for oksygen-reduksjon). I PEM-elektrolysatoren kan ikke karbonbaserte materialer slik som Pt/karbon-katalysatorer og karbon-fiberbaserte gassdiffusjonslag (GDL'er) brukes på anodesiden på grunn av korrosjon av karbon av oksygenutvikling under vannelektro-lyse.

For fremstillingen av en membran-elektrode-sammenstilling for en PEM-elektrolysator fremstilles katalysator "inks" ("pastaer") omfattende katalysatorpulvere, løsningsmidler og eventuelt polymerelektrolytt (dvs. "ionomer") material og påføres enten direkte på membranen eller på gassdiffusjonslaget og så i kontakt med membranen. Fremstillingen av denne sammenstillingen er lik fremstillingen av membran-elektrode-sammenstill-ingene (MEA'er) for PEM-brenselceller, som er vidt beskrevet i litteraturen (se for eksempel US-patenter nr. 5.861.222, 6.309.772 og 6.500.217).

Blant alle edelmetaller er platina den mest aktive katalysatoren for hydrogenutviklings-reaksjonen ("hydrogen evolution reaction", HER) ved katoden og kan anvendes i moderate mengder. Iridium og iridiumoksid er godt kjent for sine unike elektrokata-lyttiske egenskaper i forhold til klor og oksygenutviklingsprosesser (det henvises til DEGUSSA-Edelmetalltaschenbuch, kap. 8.3.3, Huethig-Verlag, Heidelberg, Tyskland,

1995). Således er iridium det foretrukne materialet for oksygenutviklingsreaksjonen (OER) ved anodesiden, enten i form av rent metall eller som oksid. Imidlertid kan andre edelmetalloksider (fortrinnsvis oksider av rutenium eller platina) tilsettes for visse formål.

I PEM-vannelektrolysatorer er edelmetallkatalysatormengden på anoden og katoden fortsatt relativt høy, 3-5 mg p.m./cm² eller mer. Derfor er det et behov for utvikling av forbedrede katalysatorer med lavere oksygenoverspenning og lenger levetid, noe som tillater reduksjon av katalysatormengden i elektrolysatorene.

GB 1 195 871 beskriver anvendelsen av termisk behandlet RuO_2 og IrO_2 forbindelser og deres blandinger i aktiverte titanelektroder (såkalt "DSA"® = dimensjonelt stabile anoder). Produktene brukes i stor utstrekning for klorproduksjon i klor-alkalielektrolyse. Rutenium- og iridiumoksider avsettes ved en termisk dekomponeringsprosess av væske-forløpere på et elektrisk ledende titanmetallsubstrat.

Avsetningsmetoden ved termisk behandling er ikke egnet for membranbaserte PEM-elektrolysatorer på grunn av lav termisk stabilitet av polymerelektrolyttmembranen. Videre vil væskeforløperne penetrere membranen og forurense ionomermaterialet. Ytterligere vil tilsetningen av TiO_2 og forskjellige andre uorganiske oksider skje "in-situ", dvs. før dannelsen av edelmetalloksidlaget, en bestemt katalysator i pulverform er ikke beskrevet.

IrO_2/Pt elektrokatalysatorer er rapportert av T. Ioroi et al. [J. of. Appl. Electrochemistry 31, 1179-1183 (2001) og J. of Electrochem. Soc. 147(6), 2018-2022 (2000)]. Disse katalysatorene ble fremstilt i pulverform ved alkalisk utfelling og påfølgende termisk behandling. Det inneholder ingen ekstra uorganiske oksider.

US 2003/0057088 A1 er rettet mot en PEM-vannelektrolysatorcelle som anvender en Ir-Ru oksidkatalysator omfattende minst et metalloksid valgt ut fra gruppen jern (Fe), nikkel (Ni) og kobolt (Co). Disse katalysatorene er der for å tilveiebringe lavoksida-sjonsoverspenninger.

JP 10-273791 beskriver fremstilling av IrO_2, RuO_2 og blandede IrO_2/RuO_2 katalysatorer for vannelektrolyse ved hydroksidutfelling. Varmebehandling utføres ved 500°C i 2 timer. Denne fremgangsmåten ble produsert av de angjeldende oppfinnerne og det ble funnet at katalysatorene tilveiebrakt ifølge denne metoden omfattet svært grove og

agglomererte partikler. Som et resultat av dette, er BET-overflatearealet til disse katalysatorene svært lavt og deres elektrokjemiske aktivitet er utilstrekkelig. Videre er prosesseringen av disse materialene til katalysator-"inks" så vel som enhver påfølgende belegging og påtrykkingstrinn med slike "inks" svært vanskelig.

Virkningen av termisk behandling av IrO_2-anodekatalysatorer for PEM-vannelektrolyse er beskrevet av E. Rasten et al. i "Proceedings Electrochemical Soc.", vol. 2001-23, s. 151-164. Iridiumoksidkatalysatoren beskrevet der er fremstilt ifølge ADAMS-fusjons-metoden [ref. til R. Adams og R.L. Shriner, "J. Am. Chem. Soc.", 45, 2171 (1923)]. Denne metoden består av oppvarming av kloridforløpere (dvs. $IrCl_2$ eller H_2IrCl_6) i en smeltet saltsmelte av natriumnitrat. Saltsmelteprosessen skaper masse giftige nitrøse oksidgasser og må utformes i en batch-prosess med lav avkastning. Videre var katalysatorproduktene fremstilt av E. Rasten et al. ifølge ADAMS-metoden svært grove og agglomererte. For den glødede IrO_2-katalysatoren er det rapportert en partikkelstørrelse på 30 til 100 nm.

I DE 102 11 701 A1 er det beskrevet en fremgangsmåte for in-situ immobilisering av vannløselige nanostørrelsesmetalloksidkolloider. Blant disse er det patentkrav rettet mot bimetallliske iridiumoksidpartikler omfattende et andre metall fra sidegruppene IIIb, IV, Vb, VIb, VIIb, VIII, Ib eller IIb i det periodiske system av elementene (PSE). Disse katalysatorene immobiliseres på uorganiske oksidiske støtter slik som alumina, silika, magnesia eller titania. Dette er en ganske generisk beskrivelse, ingen detaljer er gitt når det gjelder typen og egenskapene til de uorganiske støttematerialene så vel som mengden av uorganisk oksid tilstede i katalysatoren. Anvendelse av katalysatorene for vannelektrolyse er ikke beskrevet.

Formålet med den foreliggende oppfinnelsen er å tilveiebringe forbedret edelmetall-oksid, spesielt iridiumoksid, baserte katalysatorer, som er egnet for anvendelse i PEM-vannelektrolyse, med en lav oksygenoverspenning, muliggjøre svært lave edelmetall-mengder og som kan fremstilles i miljømessige trygge prosesser. Videre må katalysatorene vise en lang levetid og skulle muliggjøre en lang varighet av PEM-elektrolyseenheten.

For å oppnå de ovenfor nevnte formål, er det tilveiebrakt forbedret iridiumoksidbaserte katalysatorer og fremgangsmåte for fremstilling og anvendelse av disse, som definert i kravene til den foreliggende oppfinnelsen.

Katalysatorene er kompositttkatalysatormaterialer og omfatter iridiumoksid (IrO_2 og/eller Ir_2O_3) og eventuelt ruteniumoksid (RuO_2, og/eller Ru_2O_3) i kombinasjon med et høyt overflateareal uorganisk oksid (for eksempel TiO_2, Al_2O_3, ZrO_2 og blandinger av disse). Iridiumoksidet i den foreliggende oppfinnelsen omfatter hovedsakelig iridium(IV) –oksid (IrO_2), imidlertid kan forskjellige mengder av iridium(III)-oksid (Ir_2O_3) være tilstede. Betegnelsen "kompositttkatalysator" betyr at katalysatoren inneholder iridium-oksidpartikler fint avsatt på eller dispergert rundt det uorganiske oksidmaterialet.

Materialene ifølge oppfinnelsen brukes som anodekatalysatorer i PEM-elektrolysatorer og viser en svært lav oksygenoverspenning i vannelektrolyse (dvs. et svært lavt onset potential for oksygenutvikling) og fører til et lavere spesifikt energiforbruk pr. volum produsert hydrogen. Således gir de en høyere hydrogenproduksjonsrate ved en gitt cellespenning. Oppsummert så kan man elektrolysere vann ved et lavere potential enn konvensjonelle iridiumoksidbaserte katalysatorer som ikke inneholder et høyt overflate-areal uorganisk oksid. De katalysatorbelagte membranene ("catalyst-coated membranes", CCM'er) og membran-elektrode-sammenstillinger ("membrane-electrode-assemblies", MEA'er) for PEM-vannelektrolysatorer fremstilt ved anvendelse av de av edelmetalloksidkatalysatorene ifølge oppfinnelsen viser forbedret ytelse i forhold til materialene som brukes i dag.

Som en følge av dette kan mindre og billigere elektrolysesystemer lages, med mindre forbruk av kostbare materialer slik som ionomermembraner, edelmetaller og bipolare plater.

Den foreliggende oppfinnelsen er innrettet mot edelmetalloksidkatalysator omfattende iridiumoksid og eventuelt ruteniumoksid og et høyt overflateareal uorganisk oksid. Hvis RuO_2 er tilstede, så er atomforholdet mellom Ru/Ir i området 4/1 til 1/ 4, fortrinnsvis omtrent 1/1.

Iridiumoksidet i den foreliggende oppfinnelsen omfatter hovedsakelig iridium(IV)-oksid (IrO_2), imidlertid kan, avhengig av fremstillingsprosessen, forskjellige mengder iridium-(III)-oksid (IrO_3) være tilstede. Ruteniumoksid kan være tilstede som rutenium(IV)-oksid, men rutenium(III)-oksid kan også være tilstede i mindre menger.

Generelt er IrO_2 og RuO_2 elektrisk ledende oksidmaterialer. For å frembringe optimal katalysatorytelse, ble det funnet at konsentrasjonen av uorganisk oksid må være

begrenset til en maksimalverdi på 20 vekt-% basert på den totale vekten av katalysatoren. Hvis mengden uorganisk oksid er høyere enn 20 vekt-%, så er den elektriske ledningsevnen til katalysatoren og elektroden dårligere. Således tilsettes det uorganiske oksidet i en mengde på mindre enn 20 vekt-%, fortrinnsvis mindre enn 10 vekt-%, og aller helst mindre enn 7,5 vekt-%, basert på totalvekten av katalysatoren.

Tilstedeværelsen av et høyoverflateareal uorganisk oksid i katalysatoren i oppfinnelsen forbedrer deres ytelse og levetid i vannelektrolyse. For å oppnå beste resultater, ble det funnet at BET-overflatearealet til det uorganiske oksidet bør være i området 50 til 400 m^2/g, fortrinnsvis i området 100 til 300 m^2/g (BET-overflatearealet målt ifølge DIN 66132).

De uorganiske oksidene bør være edle og bør ha en svært lav løselighet i vann og i et surt miljø. Dette er viktig for en lang levetid og høy varighet av PEM-elektrolyseenheten. Typisk bør vannløseligheten til det uorganiske støttematerialet være mindre enn 0,15 g/l (< 150 mg/l), fortrinnsvis mindre enn 0,05 g/l (< 50 mg/l). Vannløseligheten bestemmes ifølge EN ISO 787, del 8 ved en temperatur på 20°C. Høyere løselighetsverdier fører til en gradvis omgåelse av det uorganiske oksidet fra katalysatoren under drift. Katalysatorpartiklene har da en tendens til å agglomerere. Dette kan føre til et tap av aktivt overflateareal og kan resultere i en degradering av katalysatoraktiviteten.

Egnede uorganiske oksider er pyrogenske ("fumed") oksider slik som TiO_2, SiO_2 eller Al_2O_3, fremstilt av Degussa AG, Düsseldorf. Det foretrukne TiO_2-materialet er i anatasemodifikasjon og fremstilles av Sachtleben Chemie GmbH (Duisburg) under produktnavnet "Hombifine N". Det foretrukne Al_2O_2-materialet er Puralox, fremstilt av Sasol Germany GmbH (Brunsbuettel). Andre eksempler for egnede oksidstøtter er Nb_2O_5, SnO_2, dopet tinnoksid (SnO_2/F), ZeO_2, CeO_2/ZrO_2 og blandinger og kombinasjoner av disse.

I en typisk fremstillingsprosess er det høyoverflatearealuorganiske oksidet grundig dispergert i en vandig løsning. Så tilsettes iriumforløperforbindelsen (heksakloriridium-(IV)syre, Ir(III)-klorid eller Ir-nitrat etc.). Suspensjonen varmes så opp til 70-100°C og IrO_2 utfelles deretter ved kontrollert tilsetning av alkali for å justere pH i området 6 til 10. Etter filtrering og vasking tørkes katalysatoren og kalsineres. Den resulterende katalysatoren er svært aktiv, har et høyt overflateareal, en svært lav grad av agglomering og kan lett dispergeres i et katalysator-"ink" for påfølgende beleggingsprosesser.

For fremstilling av blandet Ir/Ru-oksidkatalysatorer, modifiseres den ovenfor siterte prosessen og egnet Ir- og Ru-forløperforbindelser tilsettes sammen til suspensjonen og det uorganiske oksidet i vann. Egnede Ru-forbindelser er $RuCl_3$-hydrat, Ru(III)-nitrosyl-nitrat, Ru(III)-acetat og lignende.

Varmebehandlingen av katalysatormaterialet utføres i egnet batch eller belteovn under luft, reduserende eller inerte atmosfærer. Typiske kalsineringstemperaturer er i området 300 til 800°C, fortrinnsvis i området 300 til 500°C. Typiske kalsineringstider er 30 til 120 minutter.

I den ovenfor beskrevne fremstillingsprosessen utfelles iriumoksidpartikler i svært fine, nano-størrelsesform (dvs. svært dispergert) på eller ved overflaten av det uorganiske oksidet. Hvis overflatearealet til det uorganiske oksidet er tilstrekkelig høyt, forblir dispersjonen av edelmetalloksidpartiklene stabile under påfølgende termisk behandlingsprosess og sintring av partiklene er forbudt. Dette resulterer i et høyt BET-overflateareal til den endelige katalysatoren, noe som igjen fører til høy aktivitet og stabilitet. Det ble frembrakt optimal elektrokjemiske ytelsesresultater når BET-overflatearealet til den endelige iridiumoksidkatalysatoren var i området 40 til 100 m^2/g.

Hvis det uorganiske oksidet utelates, vil det frembringes grove, agglomererte partikler med et lavt overflateareal, noe som resulterer i dårlig elektrokjemisk aktivitet (det refereres til sammenlignende eksempel).

For fremstilling av elektroder, katalysatorbelagte membraner (CCM'er) og membran-elektrode-sammenstillinger (MEA'er), prosesseres iridiumoksidkatalysatorene til "inks" eller pastaer ved tilsetning av egnede løsningsmidler og eventuelt ionomermaterialer. Katalysator-"inks" kan avsettes på gassdiffusjonslag (GDL'er), strømkollektorer, ionomermembraner, blanke PTFE-ark, frigjøringspapir eller separatorplater og lignende ved spraying, trykking, avsetning med kniv eller andre avsetningsprosesser. Vanligvis anvendes en tørkeprosess for å fjerne løsningsmidler av katalysator-"inken". I katalysatorbelagte membraner og MEA'er for PEM-vannelektrolysatore påføres katalysatormaterialene ifølge oppfinnelsen anodesiden av MEA'en. Den typiske mengden er i området 0,5 til 2,5 mg p.m./cm^2. På katodesiden anvendes standard Pt-katalysatorer (for eksempel Pt/C eller Pt-svart). Katodemengdene er i området 0,2 til 1 mg Pt/cm^2.

De elektrokjemiske egenskapene til katalysatormaterialene bestemmes ved målingen av onset potentialet (i V) for oksygenutvikling og strømtettheter (i mA/cm²) ved 1,5 V vs. NHE (i mA/mg). I disse testene dispergeres katalysatorprøvene i en 5 vekt.-% alkohol-oppløsning av Nafion® (Aldrich) og festes på en "glassy" karbonelektrode. Cykliske voltammogrammer tas i svovelsyre (c = 0,5 mol/l) ved romtemperatur. Motelektrode er Pt, referanseelektrode er Hg/Hg_2SO_4 (Metrohm), skannspeed er 10 mV/s. Det femte skannet av voltammogrammer tas for å generere kvasi-stasjonære forhold.

Den elektrokjemiske aktiviteten bestemmes ved to parametere (i) start av oksygen av oksygenutvikling og (ii) strømmen ved en konstant spenning på 1,5 V vs. NHE. Starten av oksygenutviklingen ved lineær ekstrapolering fra et logaritmisk plot av potentialet (V vs. NHE, y-akse) vs. strømmen (mA/mg, x-akse).

Oppfinnelsen er vist, men ikke begrenset til de følgende eksepler og sammenlignende eksempel.

EKSEMPLER

Eksempel 1:
Fremstilling av IrO_2/TiO_2 (5 vekt-%)

378,8 milligram titandioksid (Hombifine N, Sachtleben Chemie GmbH); BET > 300 m²/g, vannløselighet < 0,01 g/l ved 20°C) tilsettes til et 1 liter begerglass inneholdende 112,5 ml avionisert vann og under kraftig omrøring. Deretter tilsettes 29,7 gram av en heksakloriridiumsyreløsning (H_2IrCl_6, 24,3 vekt-% Ir; Umicore, Hanau/Tyskland) til suspensjonen under omrøring og fortynnes med 50 ml avionisert vann. Suspensjonen varmes opp til 70°C. Etter å nådd denne temperaturen, tilsettes 50 ml med en 0,1 M NaoH-løsning og fortynnes med ytterligere 500 ml avionisert vann.

Slutt-pH'en på 7,0 justeres ved anvendelse av 10 vekt-% NaOH. Temperatur og pH holdes på det samme nivå i omtrent 4 timer. Til slutt isoleres produktet ved filtrering og vaskes med 2 liter avionisert vann. Katalysatoren tørkes i en vakuumovn over natten. Produktet kalsineres så ved 400°C i en boksovn i luft. BET-overflatearealet forblir svært høyt ved 66 m²/g, og indikerer således den utmerkede, katalytiske aktiviteten av materialet. Tabell 1 oppsummerer de karakteristiske dataene til katalysatoren.

Eksempel 2:
Fremstilling av IrO_2/Al_2O_3 (5 vekt-%)

378,8 milligram alumina (Puralox SCFa-140, Sasol Germany GmbH, Brunsbuettel; BET = 141 m^2/g) tilsettes et begerglass på 1 liter inneholdende 112,5 ml avionisert vann under kraftig omrøring. Deretter tilsettes 29,7 gram av en heksakloriridiumsyreoppløsning (H_2IrCl_6, 24,27 vekt-% Ir; Umicore, Hanau/Tyskland) til suspensjonen under omrøring og fortynnes med 50 ml avionisert vann. Suspensjonen varmes opp til 70°C. Etter å nådd denne temperaturen, tilsettes 50 ml med en 0,1 M NaoH-oppløsning og fortynnes med ytterligere 500 ml avionisert vann.

Slutt-pH'en på 7,0 justeres ved anvendelse av 10 vekt-% NaOH. Temperatur og pH holdes på det samme nivå i omtrent 4 timer. Til slutt isoleres produktet ved filtrering og vaskes med 1,5 liter avionisert vann. Katalysatoren tørkes i en vakuumovn over natten. Produktet kalsineres så ved 400°C i en boksovn i luft i 1 time. BET-overflatearealet forblir svært høyt ved 59 m^2/g, og indikerer således den utmerkede, katalytiske aktiviteten til materialet.

Sammenlignende eksempel
Fremstilling av IrO_2 (uten uorganisk oksid)

150 ml avionisert vann helles i et 2 liter begerglass. 24,86 gram heksakloriridiumsyrehydrat (38,65 vekt-% Ir, Umicore Hanau/Tyskland) løses opp i 50 ml avionisert vann. Løsningen tilsettes til begerglasset under kraftig omrøring og fortynnes med 50 ml avionisert vann i to timer. Løsningen varmes opp til 70°C. Etter å ha nådd denne temperaturen, oppløses 4 gram NaOH i 50 ml avionisert vann og tilsettes til løsningen under omrøring.

Reaksjonsløsningen fortynnes med 500 ml avionisert vann og en pH på 7,0 justeres ved anvendelse av 10 vekt-% NaOH. Temperatur og pH holdes på det samme nivået i 4 timer. Til slutt isoleres produktet ved filtrering og vaskes med 1 l avionisert vann. Katalysatoren tørkes i en vakuumovn ved 100°C over natten. Materialet varmebehandles ved 400°C. BET-overflatearealet reduseres på grunn av fraværet av uorganisk oksid. Karakteristiske data er gitt i tabell 1.

TABELL 1

Parameter	Eksempel 1	Sammenlignende eksempel
BET [m^2/g]	66	37
Startpotential for oksygen-utvikling [V]	1,47	1,65
Strømtetthet ved 1,5 V vs. NHE [mA/mg]	1,48	0,23

Når sammenlignet med eksempel 1 (som representerer oppfinnelsen), viser det sammenlignende eksempelet et svært høyt startpotential for oksygenutvikling (1,65 V vs. 1,47 V i eksempel 1).

Dette resulterer i det faktum at strømtettheten ved den gitte cellespenningen på 1,5 V er meget lav (0,23 mA/mg vs. 1,48 mA/mg i eksempel 1). Dataene viser klart de overlegne egenskapene til katalysatorene i den foreliggende oppfinnelsen.

Patentkrav

1.
Katalysator for vannelektrolyse, karakterisert ved at den omfatter iridiumoksid og et uorganisk oksid, der det høyt overflateareal uorganiske oksidet har et BET-overflateareal i området 50 til 500 m^2/g og er tilstede i en mengde på mindre enn 20 vekt-% basert på totalvekten av katalysatoren.

2.
Katalysator ifølge krav 1, karakterisert ved at den ytterligere omfatter ruteniumoksid i en mengde som resulterer i et Ir/Ru-atomforhold i området 4/1 til 1/4.

3.
Katalysator ifølge krav 1 eller 2, karakterisert ved at det uorganiske oksidet er valgt ut fra gruppen av titania (TiO_2), silika (SiO_2), alumina (Al_2O_3), zirkonia (ZrO_2), tinnoksid (SnO_2), dopet tinnoksid (SnO_2/F), ceria, CeO_2/ZrO_2, niobiumpentoksid (Nb_2O_5), tantal-pentoksid (Ta_2O_5) og/eller kombinasjoner av disse.

4.
Katalysator ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 3, karakterisert ved at vannløseligheten til det uorganiske oksidet (som bestemt ifølge EN ISO 787, del 8) er lavere enn 0,15 g/l, fortrinnsvis lavere enn 0,05 g/l ved 20°C.

5.
Katalysator ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 3, karakterisert ved at iridiumoksidet omfatter iridium(IV)-oksid, iridium(III)-oksid og/eller blandinger av disse.

6.
Fremgangsmåte for fremstilling av katalysatoren ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 5, karakterisert ved at den omfatter følgende trinn:

a) oppløse iridium og eventuelt ruteniumforløperforbindelsen ved tilstedeværelsen av et høyt overflateareal uorganisk oksid i en vandig løsning og varme opp suspensjonen til en temperatur i området 70 til 100 °C,
b) utfelle iridiumoksidet (eventuelt i kombinasjon med ruteniumoksidet) ved å justere pH'en i blandingen i området 6 til 10,
c) separere og tørke katalysatoren,
d) varmebehandle katalysatoren ved temperaturer i området 300 til 800°C.

7.

Fremgangsmåte i følge krav 6, hvor iriumforløperforbindelsen er heksakloriridium-(IV)syre, Ir(III)-klorid eller Ir-nitrat.

8.

Fremgangsmåte i følge krav 6, hvor ruteniumforløperforbindelsen er $RuCl_3$-hydrat, Ru(III)-nitrosyl-nitrat eller Ru(III)-acetat.

9.

Anvendelse av katalysatoren ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 5 som anode-katalysator i elektroder, katalysatorbelagte membraner (CCM'er) og membran-elektrode-sammenstillinger (MEA'er) for PEM-vannelektrolysatorer.

10.

Anvendelse av katalysatoren ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 5 i regenerative brenselceller (RFC), sensorer, elektrolysatorer og andre elektrokjemiske innretninger.