



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

196425

(11)

(B2)

(51) Int. Cl.³

C 25 B 1/04

C 25 B 11/00

(22) Přihlášeno 30 03 78

(21) [PV 2051-78]

(32) (31) (33) Právo přednosti od 30 03 77
(771121) Norsko

(40) Zveřejněno 29 06 79

(45) Vydáno 15 03 83

(72)

Autor vynálezu

HOLTE JOHAN B., BLOMMENHOLM a
EIDE OLAV ANDREAS, RJUKAN
(Norsko)

(73)

Majitel patentu

NORSK HYDRO a.s., OSLO (Norsko)

(54) Způsob přípravy aktivní anody použitelné pro elektrochemické postupy,
zvláště pro elektrolýzu vody

1

Vynález se týká způsobu přípravy aktivní anody použitelné pro elektrochemické postupy a zvláště pro elektrolýzu vody. Tato anoda se po předběžném očištění a po předběžném opracování opatří galvanickým niklovým povlakem a potom se anodicky aktivuje v galvanické lázni obsahující složku uvolňující síru. Jak bylo uvedeno, předtím než se tato anoda potáhne niklovým povlakem, se běžným způsobem očistí a rovněž se opracuje za účelem dosažení dobré adheze niklového povlaku.

Z dosavadního stavu techniky je známo několik způsobů příprav aktivních elektrod. Například je možno uvést japonský patent č. 6021 z roku 1953, který popisuje způsob galvanické aktivace prováděné v galvanické lázni, obsahující thiokyanatan amonný. Povrch katodicky polarizované elektrody se v průběhu aktivace sulfuruje a povrch anodicky polarizované elektrody se nitruje a sulfuruje. Podle výše uvedeného patentu se použitím takto aktivovaných elektrod jako anod pro elektrolýzu vody snižuje napětí článku o 0,03 V ve srovnání s neaktivovanými niklovými anodami. Výše uvedený patent neuvádí žádné informace o obsahu dusíku a síry v elektrodovém povrchu ani nijak neuvádí opracování elektrod před aktivací.

2

Předběžné opracování elektrod před potažením elektrod galvanickým niklovým povlakem je možno provést některým způsobem.

V DOS Německé spolkové republiky čís. 2 620 589 se navrhuje otryskávání pískem a leptání za účelem odstranění kyslíčnickového filmu a za účelem získání drsného povrchu. Výše uvedené leptání je možno provést s 10% roztokem kyseliny šťavelové po dobu nejméně 3 hodiny, přičemž potom se elektrody ponoří do odplynělé vody. Výběr leptacích činidel není důležitý a mezi několika možnými leptacími činidly, použitými pro výše uvedený postup, je možno jmenovat roztoky kyseliny fluorovodíkové a kyseliny dusičné. Pro toto leptání nejsou specifikovány žádné speciální podmínky.

Kromě toho je známo z norského patentu č. 770616, jehož autory jsou stejní autoři jako u předmětného vynálezu, předběžné opracovávat katodu před potažením této katody galvanickým niklovým povlakem leptáním roztokem kyseliny dusičné o koncentraci 10 až 25 % po dobu pohybující se v rozmezí od 5 do 10 minut při teplotě v rozmezí od 35 do 45 °C.

Spotřeba energie je základní položkou provozních nákladů při provádění elektrolytických postupů. Tato položka je přímo závislá na pracovním napětí, které kromě jiného za-

hrnuje i přepětí na elektrodách. Při provádění elektrolýzy vody v elektrolyzérech bipolárního typu tvoří vodíkové a kyslíkové přepětí na katodě resp. na anodě asi 35 % hodnoty pracovního napětí v případech kdy jsou elektrody v neaktivovaném stavu. Kyslíkové přepětí samotné tvoří asi 18 % pracovního napětí. Toto přepětí může být sníženo použitím aktivních elektrod. Snížení pracovního napětí například o 0,2 V znamená u těchto článků úsporu energie asi 10 %.

Cílem zkoumání a testů, které vedly ke zjištění nového postupu podle uvedeného vynálezu, bylo připravit anodu s nízkým přepětím. Dalším cílem vynálezu bylo vyvinout anodický povlak, který by byl aktivní po delší dobu než předtím používané povlaky, přičemž by měl tento povlak lepší adhezi k základnímu materiálu a lepší mechanické vlastnosti, než dosud známé a používané povlaky.

Na základě zkušeností s povlaky obsahujícími síru na katodách a na základě znalostí z literatury podle kterých je pouze obecně naznačováno, že je možné připravit anody s povlaky, obsahujícími síru, které mají nízké přepětí, byla pozornost zaměřena na aktivní anody získané galvanickým potažením v lázni obsahující složku uvolňující síru.

Mezi těmito složkami uvolňující síru, které byly použity v testech prováděných s katodickými povlaky v galvanických lázních, je možno jmenovat kyselinu thiokyanatanovou a její soli, dále thiosíranu a thiomocovinu. Během těchto testů bylo dosaženo určitého snížení přepětí v případě, že bylo použito těchto uvedených způsobem připravených elektrod jako anod pro elektrolýzu vody, ovšem kromě toho je třeba podotknout, že aktivita se snížila již po krátké době použití.

Snížení kyslíkového přepětí, kterého bylo dosaženo podle výše uvedeného japonského patentu použitím anodicky aktivované elektrody je poněkud mírnější. Rovněž byla zkoušena anodická aktivace v elektrolyzéru, obsahujícím thiomocovinu, ovšem tato aktivace nepřinesla žádné podstatné snížení kyslíkového přepětí.

Oproti těmto dosavadním zkušenostem a znalostem bylo podle uvedeného vynálezu zcela neočekávatelně zjištěno, že je možno provést anodické opracování elektrody v lázni obsahující thiosíran, přičemž se připraví aktivní anoda s podstatným a dlouhodobým snížením kyslíkového přepětí, kterou je možno použít na elektrolýzu vody. Další testy ukázaly, že není důležitá pouze složka uvolňující síru, ale i rovněž další parametry, které je nutno dodržet pro prováděnou akti-

vací, resp. je nutno tyto parametry udržet ve stanoveném rozmezí.

Podstata způsobu přípravy aktivní anody použitelné pro elektrochemické postupy, zvláště pro elektrolýzu vody, přičemž se anoda po předběžném očištění a po předběžném opracování opatří galvanickým niklovým povlakem a potom se anodicky aktivuje v galvanické lázni obsahující složku uvolňující síru, podle uvedeného vynálezu spočívá v tom, že se anoda aktivuje v lázni obsahující hydrát síranu nikelnatého v množství pohybujícím se v rozmezí od 10 do 200 g/l a thiosíran v množství odpovídajícím 10 až 200 g/l thiosíranu sodného, přičemž hodnota pH se udržuje v rozmezí od 4,5 do 6, teplota se pohybuje v rozmezí od 30 do 50 stupňů Celsia a aktivace se provádí za anodické proudové hustoty pohybující se v rozmezí od 0,2 do 1 A/dm² po dobu v rozmezí od 3 do 5 hodin.

Ve výhodném provedení postupu podle vynálezu se aktivace anody provádí v lázni obsahující hydrát síranu nikelnatého v množství pohybujícím se v rozmezí od 10 do 60 g/l a thiosíran v množství odpovídajícím 10 až 40 g/l thiosíranu sodného, přičemž hodnota pH se udržuje na hodnotě v rozmezí od 5 do 5,5, teplota se pohybuje v rozmezí od 40 do 45 °C a aktivace se provádí za anodické proudové hustoty pohybující se v rozmezí od 0,3 do 0,5 A/dm² po dobu v rozmezí od 4 do 5 hodin.

K tomu, aby byly stanoveny a zjištěny různé parametry, které mají vliv a význam v souvislosti s kyslíkovým přepětím anody, bylo předběžně provedeno několik testů. Kyslíkové přepětí bylo měřeno na článku pro rozklad vody s 25% roztokem hydroxidu draselného jako elektrolytem, přičemž teplota byla 80 °C a anodická proudová hustota byla 10 A/dm². Jako srovnávacích anod bylo použito niklových anod v neaktivované formě.

Kromě složky uvolňující síru, to znamená thiosíranu, obsahovala aktivací lázeň hydrát síranu nikelnatého NiSO₄ · 7 H₂O v acetátovém roztoku jako tlumícím roztoku, ovšem je možno použít i jiné tlumící roztoky vhodné pro použité rozmezí pH.

Pokud se týče koncentrace thiosíranu v galvanické lázni, potom je třeba uvést, že testy ukázaly, že nejlepších povlaků se dosáhne s koncentrací thiosíranu sodného pohybující se v rozmezí od 10 do 200 gramů/litr. Anody připravené podle těchto testů mají kyslíkové přepětí pohybující se v rozmezí od 248 do 263 mV, což je uvedeno v následující tabulce.

Tabulka

Thiošíran (g/l)	Kyslíkové přepětí (mV)	
	na počátku	po 200 dnech
10	210	260
20	218	248
30	246	258
40	223	255
100	235	255
200	244	263

Během provádění dalších testů se koncentrace hydrátu síranu nikelnatého pohybovala v rozmezí od 10 do 300 gramů/litr. Aktivní anody byly připravovány v celém koncentračním rozmezí.

Během provádění dalších testů byly hodnoty pH, teplota lázně a proudová hustota měněny, zatímco ostatní parametry zůstávaly konstantní. Tyto testy ukázaly, že je možno vyrobit anody s dobrou aktivitou v případě, že hodnota pH je dodržována v rozmezí od 4,5 do 6, teplota lázně se pohybuje od 30 do 50 °C a proudová hustota se pohybuje v rozmezí od 0,2 do 1 A/dm² během provádění aktivace.

Následující příklady provedení uvádějí možnosti jak je možno anody podle uvedeného vynálezu aktivovat.

Příklad 1

Podle tohoto příkladu se následně po případném odmaštění a otryskání pískem anodové desky zpracují anodicky v 70% roztoku kyseliny sírové a potom se leptají pomocí kyseliny chlorovodíkové. Potom se tyto anody opatří povlakem galvanického niklu o síle 5 gramů/dm², před provedením vlastní aktivace.

Aktivace anod se provede v galvanické lázni s následujícím složením:

NiSO ₄ . 7 H ₂ O	20g/l
Na ₂ S ₂ O ₃ . 5 H ₂ O	30 g/l
CH ₃ COOH	4 g/l
NaOH	2,5 g/l

pH lázně	5,5
teplota	40 °C
anodická proudová hustota	0,3 A/dm ²
doba trvání elektrolýzy	5 hodin

Výše uvedená lázeň se promíchává prouděním vzduchu, přiváděným do této lázně. Během provádění tohoto zpracování poklesne hmotnost anody, přičemž tento pokles odpovídá 1,5 g/dm², současně s tím jak se rozpouští nikl, zatímco zbytek niklového povlaku doplní síra. Po aktivaci anody obsahuje anodický povlak 74 % niklu a 26 % síry.

Anody, připravené tímto shora uvedeným postupem, byly použity jako anody v článcích na rozklad vody, kde bylo jako elektro-

lytu použito 25% roztoku hydroxidu draselného. Provozní teplota byla 80 °C a proudová hustota činila 10 A/dm². Během kontinuálního provádění tohoto postupu po dobu 4 měsíců byla zaznamenávána hodnota kyslíkového přepětí, přičemž se tato hodnota pohybovala v rozmezí od 240 do 260 mV.

Příklad 2

Podle tohoto příkladu se anody předběžně opracují stejným způsobem jako je to uvedeno v postupu podle příkladu 1, a aktivace se provede v galvanické lázni následujícího složení:

NiSO ₄ . 7 H ₂ O	50 g/l
Na ₂ S ₂ O ₃ . 5 H ₂ O	10- g/l
CH ₃ COOH	4 g/l
NaOH	2 g/l

pH lázně	5,0
teplota	40 °C
anodická proudová hustota	0,5 A/dm ²
doba trvání elektrolýzy	5 hodin

Během provádění této výše uvedené operace poklesla hmotnost anody, přičemž tento pokles odpovídal 2 g/dm². Po provedené aktivaci obsahuje anodický povlak 76 % niklu a 24 % síry. Použitím takto připravených anod v člancích na rozklad vody, jak bylo uvedeno v postupu podle příkladu 1, činilo kyslíkové přepětí 250 mV.

Anody připravené postupem podle uvedeného vynálezu bylo mimo jiné použity v člancích na elektrolýzu technické vody, přičemž doba použití byla několik let. Bylo zjištěno, že si během tohoto období podržely svoji aktivitu. U povlaků anod bylo rovněž prokázáno, že mají lepší mechanické vlastnosti než například anodicky aktivované elektrody připravené v lázni obsahující thiokyanatan amonný.

Kyslíkové přepětí anod, připravených podle uvedeného vynálezu se snížilo o 100 až 150 mV oproti známým neaktivovaným niklovým elektrodám.

Další výhoda plynoucí z použití postupu podle uvedeného vynálezu spočívá v tom, že náklady na aktivování jsou relativně nízké a že aktivace může být provedena za snadno připravitelných a spolehlivých podmínek.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy aktivní anody použitelné pro elektrochemické postupy, zvláště pro elektrolýzu vody, přičemž se anoda po předběžném očištění a po předběžném opracování opatří galvanickým niklovým povlakem a potom se anodicky aktivuje v galvanické lázni obsahující složku uvolňující síru vyznačující se tím, že anoda se aktivuje v lázni obsahující hydrát síranu nikelnatého v množství pohybujícím se v rozmezí od 10 do 200 g/l a thiosíran v množství odpovídajícím 10 až 200 g/l thiosíranu sodného, přičemž hodnota pH se udržuje v rozmezí od 4,5 do 6, teplota se pohybuje v rozmezí od 30 do 50 °C a aktivace se provádí za a-

nodické proudové hustoty pohybující se v rozmezí od 0,2 do 1 A/dm² po dobu v rozmezí od 3 do 5 hodin.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že aktivace anody se provádí v lázni obsahující hydrát síranu nikelnatého v množství pohybujícím se v rozmezí od 10 do 60 g/l a thiosíran v množství odpovídajícím 10 až 40 g/l thiosíranu sodného, přičemž pH se udržuje na hodnotě v rozmezí od 5 do 5,5, teplota se pohybuje v rozmezí od 40 do 45 °C a aktivace se provádí za anodické proudové hustoty pohybující se v rozmezí od 0,3 do 0,5 A/dm² po dobu v rozmezí od 4 do 5 hodin.