



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer : **0 021 458 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift :
04.07.84

(51) Int. Cl.³ : **C 25 B 11/02**

(21) Anmeldenummer : **80200270.9**

(22) Anmeldetag : **24.03.80**

(54) **Elektrode für die Wasserelektrolyse.**

(30) Priorität : **29.06.79 CH 6083/79**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
07.01.81 Patentblatt 81/01

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : **04.07.84 Patentblatt 84/27**

(84) Benannte Vertragsstaaten :
CH DE FR IT

(56) Entgegenhaltungen :
DE-B- 1 225 722
DE-B- 1 281 514
US-A- 3 846 273
US-A- 4 140 615

(73) Patentinhaber : **BBC Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Cie.**
Haselstrasse
CH-5401 Baden (CH)

(72) Erfinder : **Bänziger, Robert**
Wiesenstrasse 7
CH-5430 Wettingen (CH)
Erfinder : **Isenschmid, Roland**
Imbelerweg 372
CH-5106 Veltheim (CH)
Erfinder : **Menth, Anton, Dr.**
Hombergstrasse 14a
CH-5415 Nussbaumen (CH)
Erfinder : **Müller, René, Dr. Dipl.-Phys.**
Buchhaldenstrasse 2
CH-5442 Fislisbach (CH)
Erfinder : **Stucki, Samuel, Dr.**
Dynamostrasse 1
CH-5400 Baden (CH)

EP 0 021 458 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung geht aus von einer Elektrode nach der Gattung des Anspruchs.

Elektroden sowie Verfahren zu deren Herstellung sind vor allem von der für Brennstoffzellen entwickelten Technologie her bekannt (z. B. Carl Berger, Handbook of Fuel Cell Technology S. 401-406, Prentice Hall 1968; H. A. Liebhafsky and E. J. Cairns, Fuel Cells and Fuel Batteries, S. 289-294, John Wiley & Sons, 1968). Die Forderung nach genau definierten Reaktionszonen bedingt einen vielschichtigen Aufbau und spezielle Behandlungsverfahren derartiger Brennstoffzellen-Elektroden.

Für die Wasserzersetzung sind die oben beschriebenen Elektroden in ihrem Aufbau zu kompliziert und ihre Fertigungsverfahren zu aufwendig und kostspielig. Dies gilt insbesondere im Hinblick auf Herstellungsmethoden für industrielle Grossanlagen zur wirtschaftlichen Erzeugung von Wasserstoff.

Elektroden für Wasserzersetzungszellen sind bereits vorgeschlagen worden (z. B. US-A-4 039 409). Zur Beschleunigung der elektrochemischen Reaktionen werden sie meist mit Katalysatoren dotiert.

Die beschriebenen Elektroden lassen sowohl bezüglich ihrer mechanischen wie chemischen Eigenschaften zu wünschen übrig. Das gleiche gilt bezüglich der verwendeten Katalysatoren.

Es sind auch Alkalimetall-Elektrolysezellen mit getrennten Kammern für Anode und Kathode und einem Anoden-Separator aus einem anodisch inaktiven Metall (Ti, Ta, W, Zr etc.), wobei die Anode aus einer porösen Platte z. B. aus Titan mit einer Platinmetallbeschichtung und einer rückseitigen elektrochemisch inaktiven Sperrschicht besteht, bekannt (US-A-4 140 615). Elektrokatalytisch aktive Substanzen sind in zahlreichen Varianten vorgeschlagen worden. Darunter nehmen vor allem die Platinmetalle sowie deren Oxyde eine Sonderstellung ein, insbesondere die Oxyde des Rutheniums und Iridiums (US-A-3 846 273).

Gasdichte Verbindungen zwischen porösen, scheibenförmigen Körpern und deren Halterungen mittels Ringen, Kunstharz-Umgiessungen, Lötungen, Schweissungen etc. der Randpartien sind bekannt (DE-B-1 281 514).

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine am Rande dichte Elektrode für die Wasserelektrolyse anzugeben, welche bei guter mechanischer und chemischer Stabilität, hoher elektrischer Leitfähigkeit und guter Durchlässigkeit für Wasser und Gas eine hohe Lebensdauer sowie die Eigenschaft besitzt, die Wasserzersetzungsreaktion katalytisch in optimaler Weise zu beschleunigen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss durch die Merkmale des Anspruchs gelöst.

Es hat sich gezeigt, dass es vorteilhaft ist, als Elektrodenmaterial einen porösen, durchlässigen Sinterkörper aus einer Titanlegierung Ti6Al4V zu benutzen. Als Katalysator ist eine Oberflächenbe-

schichtung aus einer Mischung von Rutheniumoxyd und Iridiumoxyd vorgesehen.

Die Erfindung wird anhand des nachfolgenden, durch Figuren erläuterten Ausführungsbeispiels beschrieben.

Dabei zeigt:

Figur 1 den Querschnitt durch die Grundform der Elektrode,

Figur 2 den Querschnitt durch eine Ausführungsform mit glattem metallischen Ring,

Figur 3 den Grundriss der Form gemäss Fig. 2.

In Fig. 1 ist der Querschnitt durch die Elektrode dargestellt, was den grundsätzlichen Aufbau erkennen lässt. 1 stellt einen Sinterkörper dar, welcher aus Titan oder einer Titanlegierung pulvermetallurgisch hergestellt ist. Der poröse Sinterkörper 1 trägt auf seiner dem Elektrolyt zugewandten Seite eine aus einer Mischung von Rutheniumoxyd und Iridiumoxyd bestehende Oberflächenbeschichtung 2.

Fig. 2 zeigt den Querschnitt durch die Ausführungsform mit glattem metallischen Ring gemäss der Erfindung. 1 und 2 entsprechen der Fig. 1. Der Umfang des Sinterkörpers 1 ist durch einen glatten Ring 3 aus dichtem Material abgeschlossen. Dieser Ring 3, welcher aus dem gleichen Werkstoff wie der Sinterkörper 1 gefertigt ist, dient der Dichtung und dem Abschluss der Elektrode im Rahmen des gesamten Zellaufbaus.

Fig. 3 stellt den Grundriss der Ausführungsform gemäss Fig. 2 dar. Die Bezugszeichen entsprechen denjenigen von Fig. 2. Der Aufbau des glatten Randes, der durch den dichten Ring 3 gegenüber dem porösen, körnigen Sinterkörper 1 gebildet wird, ist deutlich zu erkennen. Die Form des Umfanges ist hier kreisrund dargestellt. Es versteht sich von selbst, dass auch jede andere beliebige Form gewählt werden kann: z. B. Dreieck, Quadrat, Rechteck, Sechseck oder Achteck. In der Praxis werden für grossflächige Elektroden industrieller Wasserzersetzungsapparate quadratische Formen bevorzugt, welche einen einfachen Zellaufbau nach Art einer Filterpresse erlauben.

Ausführungsbeispiel

Es wurden 5 g Titanpulver mit einer Korngrösse zwischen 50 μ und 150 μ abgewogen. Eine hohlzylindrische Matrize und ein zylindrischer Stempel aus Elektrographit (z. B. EK 85 von Ringsdorf-Werke GmbH) von 60 mm Durchmesser wurden mit Bornitrid eingerieben. Das Titanpulver wurde in die Matrize eingefüllt, homogen verteilt und der Stempel aufgesetzt. Das Ganze wurde zunächst während 5 bis 10 Minuten einem Schutzgasstrom von Argon unterworfen, welcher während des ganzen Vorgangs anhielt. Hierauf wurde der Anpressdruck des Stempels auf 75 bar erhöht. Die Temperatur wurde mit einer

Erwärmungsgeschwindigkeit von 40 °C/min sukzessive auf 820 °C erhöht und während 10 Minuten auf diesem Wert gehalten. Danach wurde die Vorrichtung abgekühlt und der Sinterkörper nach Erreichen von Raumtemperatur aus der Matrize herausgenommen. Der Titan-Sinterkörper wurde erneut auf 200 °C vorgewärmt und wie folgt auf einer Seite mit dem Katalysator beschichtet. Im vorliegenden Fall bestand dieser aus einer Pulvermischung von 20 mol.-% RuO₂ und 80 mol.-% IrO₂, 93 rel. Gew.-% dieser Pulvermischung wurden mit 7 rel. Gew.-% pulverisierten Tetrafluoräthylens vermischt und das Ganze (0,5 g) mit der 10- bis 20-fachen Menge (5 bis 10 g) Wasser versetzt und zu einer Suspension angerührt. Letztere wurde auf die dem Elektrolyt zugewandte Seite des vorgewärmten Sinterkörpers aufgespritzt und die Flüssigkeit bei 200 °C verdampft. Der vorgängig beschriebene Prozess der Oberflächenbeschichtung wurde noch weitere Male wiederholt. Nun wurde der mit dem Katalysator beschichtete Sinterkörper in Argonatmosphäre während 1 h bei 375 °C wärmebehandelt.

Im vorliegenden Ausführungsbeispiel wurde die Randzone des Sinterkörpers abweichend von der Erfindung mit einem Füllstoff — in diesem Fall Tetrafluoräthylen in Pulverform — beschichtet. Um ein Eindringen des letzteren in die Poren des Sinterkörpers zu ermöglichen, wurde dieser während einer gewissen Zeit einem Vakuum ausgesetzt. Der Vorgang des Beschichtens und Evakuierens wurde weitere 2 bis 3 Male wiederholt. Zum Schluss wurde der Sinterkörper nochmals einer Wärmebehandlung 375 °C/1 h unterworfen.

Die gemäss obigem Ausführungsbeispiel hergestellten Elektroden besitzen eine besonders hohe Korrosionsbeständigkeit in oxydierender Umgebung und können deshalb vor allem als sauerstoffseitige Elektroden eingesetzt werden.

Das beschriebene Verfahren lässt sich in besonders vorteilhafter Weise bei der Herstellung von Elektroden für Hochleistungs-Wasserzersetzungssysteme zur Herstellung von Wasserstoff anwenden. Dank seiner Einfachheit und Wirtschaftlichkeit eignet es sich vorzüglich zur Herstellung serienmässiger, grossflächiger Elektroden für industrielle Grossanlagen.

Die auf diese Art hergestellten Elektroden zeichnen sich durch hohe chemische Beständigkeit und eine günstige Zersetzungsspannung aus.

Ansprüche

1. Elektrode für die Wasserelektrolyse auf der Basis eines Verbundwerkstoffes, bestehend aus einem dünnen plattenförmigen, pulvermetallurgisch hergestellten porösen Sinterkörper (1) aus Titan oder einer Titanlegierung, dadurch

gekennzeichnet, dass die Partikel des Sinterkörpers (1) einen Durchmesser von 50 bis 150 µ aufweisen und dass auf der dem Elektrolyten zugewandten Seite eine Oberflächenbeschichtung (2) aus einer Mischung von 20 mol.-% RuO₂ und 80 mol.-% IrO₂ vorgesehen ist und dass der Sinterkörper (1) dabei auf seinem ganzen Umfang eine aus kompaktem dichten Material bestehende glatte Randzone aufweist, welche aus demselben, jedoch völlig dichten Material wie der Sinterkörper (1) besteht, derart, dass ein Ring (3) mit allseitig glatter Oberfläche vorhanden ist.

2. Elektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Titanlegierung 6 % Aluminium und 4 % Vanadium enthält.

Claims

1. Electrode for water electrolysis, based on a composite material consisting of a thin plate-shaped, powder-metallurgically produced porous sintered body (1) of titanium or a titanium alloy, characterised in that the particles of the sintered body (1) have a diameter of 50 to 150 µ and that, on the side facing the electrolyte, a surface coating (2) of a mixture of 20 mole % of RuO₂ and 80 mole % of IrO₂ is provided and that, at the same time, the sintered body (1) has a smooth edge zone which consists of a compact dense material which is the same as that of the sintered body (1) but is completely leakproof, in such a way that there is a ring (3) with a surface smooth on all sides.

2. Electrode according to Claim 1, characterised in that the titanium alloy contains 6 % of aluminium and 4 % of vanadium.

Revendications

1. Electrode pour l'électrolyse de l'eau, à base d'une matière première composite, cette électrode étant constituée d'un mince corps fritté (1), poreux et sous forme de plaque réalisé selon la métallurgie des poudres à partir de titane ou d'un alliage de titane, caractérisée en ce que les particules du corps fritté (1) ont un diamètre de 50 à 150 µ tandis que, sur la face tournée vers l'électrolyte, on prévoit un enduit superficiel (2) constitué d'un mélange de 20 % molaires de RuO₂ et de 80 % molaires d'IrO₂, le corps fritté (1) comportant en l'occurrence, sur toute sa périphérie, une zone marginale lisse constituée d'une matière dense et compacte qui est la même matière, mais complètement dense, que celle du corps fritté (1), formant ainsi un anneau (3) ayant une surface lisse de tous côtés.

2. Electrode suivant la revendication 1, caractérisée en ce que l'alliage de titane contient 6 % d'aluminium et 4 % de vanadium.

FIG.1

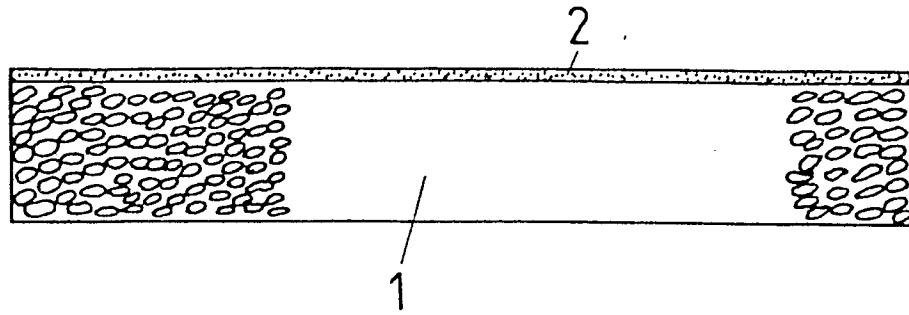


FIG.2

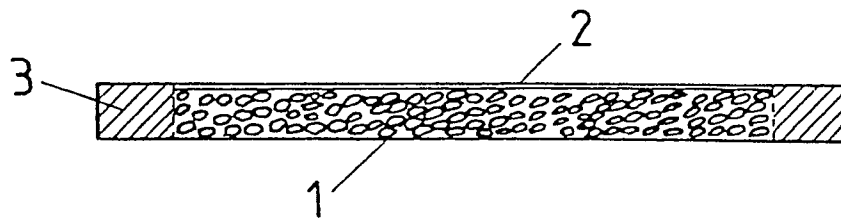


FIG.3

