

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 934299 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **934299**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C25B 11/06
C25B 1/04

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **30.09.1993**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **30.09.1993**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **02.04.1994**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

01.10.1992 DE 4232958

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Deutsche Aerospace AG, Wache 1, Willy-Messerchmitt-Strasse 85521 Ottobrunn, BRD, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Block, Reiner, BRD, SAKSA, (DE)

2 • Schmidt, Thomas, BRD, SAKSA, (DE)

3 • Wendt, Hartmut, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä katodin aktivoimiseksi katalyyttisesti

Förfarande för katalytisk aktivering av en katod

Menetelmä katodin aktivoimiseksi katalyyttisesti

Tämä keksintö koskee menetelmää veden alkaaliseen elektrolyysiin tarkoitetun katodin aktivoimiseksi katalyyttisesti platinaryhmän metallilla.

Katalyyttisellä aktivoinnilla vähennetään katodin ylijännitettä. Se mahdollistaa kennojännitteen samoin kuin energiankulutuksen huomattavan alentamisen veden alkaalissa elektrolyysissä. Katalyyttiseen aktivointiin käytetään tunnetusti raneynikkelin ohella siirtymämetallilejeerinkejä, kuten nikkelimolybdeenä, platinaryhmän metallien oksideja, kuten RuO_2 :a, samoin kuin platinaryhmän metalleja, kuten platinaa, palladiumia, ruteniumia jne., (katso S. Trasatti teoksessa *Advances in Electrochem. Science and Engineering*, vol. 2, toim. H. Gerischer ja W. Tobias, VCH 1992, s. 2 - 85 ja julkaisu DE 3 612 790 C2).

Tämän tekemiseksi levitetään katodille esimerkiksi platinaryhmän metallin suolan liuosta, minkä jälkeen katodia lämmitetään suolan hajottamiseksi termisesti ja hajoaamisessa muodostuneen platinaryhmän metallin kiinnittämiseksi lejeerautumisen kautta katodin pintaan.

Siten valmistetun katodin aktivaatio heikkenee kuitenkin ajan mittaan. Tunnetun aktivointimenetelmän haittapuolena on siksi, että aktivaation heiketessä täytyy emäksen vesielektrolyysikylvyn koko kennoryhmä purkaa uusien, aktivoituilla katodeilla varustettujen kennojen asentamiseksi. Käytetyt elektrodit aktivoidaan uudelleen puhdistamalla pinta, esimerkiksi hiekkapuhaltamalla, ja levittämällä uusi aktivointikerros. Tunnettu aktivointimenetelmä on siis sängen työläs.

Tämän keksinnön päämääränä on siksi saada aikaan olennaisesti yksinkertaistettu menetelmä veden alkaalissa elektrolyysissä käytettävien katodien aktivoimiseksi katalyyttisesti.

Tämä saadaan aikaan keksinnön mukaisesti patentti-
vaatimuksessa 1 esitetyn toimenpitein. Alavaatimuksissa
esitetään keksinnön edullisia suoritusmuotoja.

Keksinnön mukainen menetelmä voidaan toteuttaa myös
5 alkaalisessa vesielektrolyysikylvyssä, ts. *in situ*.

Alkaalinen vesielektrolyysikylpy voi sisältää esi-
merkiksi suodatuspuristinkokoonpanossa olevan kennopinon.
Kennopino voi tällöin koostua yhdistelmälevyistä, joista
kukin muodostuu huokoisesta nikkelianodista, välikalvosta
10 ja huokoisesta nikkelikatodista. Näitä elektrodi-välikal-
vo-elektrodiyhdistelmälevyjä kutsutaan myös EDE-yksiköik-
si. Huokoiset elektrodikerrokset voidaan muodostaa sint-
raamalla nikkelijauhetta tai nikkelioksidin pelkistävällä
sintrauksella. Tällaisia yhdistelmälevyjä kuvataan esimer-
15 kiksi julkaisuissa DE 3 224 555 A1 ja DE 3 224 556 A1.
Metallikatodit, joita aktivoidaan keksinnön mukaisesti,
voivat kuitenkin koostua myös peltistä, reikäpeltistä,
verkosta tai venytetystä metallista. Metallia on edullises-
ti nikkeli.

20 Elektrolyysikylvyssä vallitseva virrantiheys
on edullisesti alueella 20 - 2000, normaalisti 100 -
1500 mA/cm². Elektrolyyttinä käytetään kaliumhydroksidin
tai natriumhydroksidin vesiliuosta, jossa pitoisuus on
vähintään 15, edullisesti 30 - 40 paino-%.

25 Elektrolyyttin lämpötila on elektrolyysikylvyn toi-
minnan aikana lähellä kiehumispistettä, ts. 80 - 120 °C.
Kun elektrolyysikylpy on paineen alaisena, voi lämpötila
olla korkeampikin ja kohota esimerkiksi 150 °C:seen. Elek-
trolyyttien mahdollisimman korkea lämpötila johtaa ylijän-
30 nitteen lisäälemiseen termisen aktivaation kautta.

Keksinnön mukainen menetelmä koostuu siis olennai-
silta osiltaan siitä, että alkaalisen vesielektrolyysikyl-
vyn elektrolyyttiin lisätään platinaryhmän metallin suo-
laa, edullisesti liuoksena, jolloin lisätty platinaryhmän
35 metalli saostuu galvaanisesti katodille. Tämä merkitsee

sitä, että keksinnön mukainen menetelmä voidaan toteuttaa elektrolyysikylvyn toiminnan, siis veden elektrolyysin aikana. Galvaaninen saostuminen voi tapahtua samanlaisissa olosuhteissa kuin veden elektrolysointi elektrolyysikylvyssä. On kuitenkin osoittautunut tarkoituksenmukaiseksi alentaa virrantiheyttä ja/tai elektrolyytin lämpötilaa jonkin verran platinaryhmän galvaanisen saostuksen ajaksi. Niinpä elektrolyytin lämpötila 20 - 50, erityisesti 20 - 60 °C on osoittautunut erityisen sopivaksi platinaryhmän metallin galvaanisen saostuksen kannalta.

Virrantiheyttä ei kuitenkaan saisi laskea pienemmäksi kuin 10 mA/cm², koska galvaaninen saostus kestää muuten liian kauan.

Lisäksi on osoittautunut, että erityisesti korkeahkojen virrantiheyksien ollessa kyseessä platinaryhmän metalli saostuu katodille hiuksenhienojen dendriittikiteiden muodossa, jotka eivät ole mekaanisesti stabiileja ja putoavat siis helposti pois, niin että katodien aktivaatio häviää lyhyen ajan kuluttua. Virrantiheyttä, joka on yli 2 A/cm², edullisesti yli 1 A/cm², tulisi siksi välttää mahdollisuuksien mukaan.

Katodin aikaansaamiseksi, jonka aktivaatio ei heikkene useampienkaan kuukausien tai vuosien aikana, vaaditaan myös, ettei platinaryhmän metalli saostu katodille dendriittisensaostuman muodossa vaan yhtenäisenä kerroksena. Tämä saavutetaan saostustapahtuman aikana vallitsevan virrantiheyden kautta.

Päällysteen määrän tulisi olla vähintään 0,1 mg, edullisesti 0,5 mg/cm² katodin päällystettävää pintaa. Kun päällysteen määrä ja siten kerroksen paksuus käy liian pieneksi, pääsee yhtenäisessä kerroksessa nimittäin esiintymään virhekohtia, jotka ovat sitten sitten mekaanisen kulumisen ensisijaisia kohteita, mikä lyhentää aktivaation kestoa.

Keksinnön mukaisella menetelmällä levitetyllä platinametallikerroksella alennetaan katodilla vallitsevaa ylijännitettä elektrolyysikylvyssä vallitsevan virrantiheyden ollessa 1 A/cm^2 toimintalämpötilassa 80°C noin 200 mV:lla ja toimintalämpötilassa 120°C noin 240 mV:lla, kun kyseessä on suodatuspuristintyyppinen elektrolyysikylpy, jonka kennopinot koostuvat edellä mainituista huokoisilla nikkelikatodeilla varustetuista EDE-yksiköistä. Katodi päällystettiin tällöin 4 mg:lla ruteniumia cm^2 :ä kohden katodipintaa. Ilmoitettu ylijännitteen aleneminen 200 tai 240 mV:lla koskee tällöin samaa kennopinoa, jonka katodeja ei kuitenkaan ole aktivoitu.

Verrattuna platinasienellä päällystettyyn platina-katodiin, niin kutsuttuun RHE:hen eli reversiibeliin vety-elektrodiin, on keksinnön mukaisten aktivoitujen katodien ylijännitteen aleneminen vielä 80 mV virrantiheyden ollessa 300 mA/cm^2 .

Elektrolyyttiin lisättävän platinaryhmän metallin suolan kokonaismäärän määräävät elektrolyysikylvyssä olevan aktivoitavan katodipinnan suuruus ja platinametallipäällysteen haluttu määrä cm^2 :a kohden katodipintaa. Platinaryhmän metallin suola lisätään elektrolyysikylvyn elektrolyyttiin edullisesti vesiliuoksena. Platinaryhmän metallin suola voi olla esimerkiksi nitraatti, kloridi tai asetonatti.

Saostuksen kesto riippuu virrantiheydestä, lämpötilasta, halutusta päällysteen määrästä tms. Se voi olla alueella 2 tuntia - 5 vuorokautta, normaalisti kuitenkin 1 - 3 vuorokautta, minä aikana vedyn tuotanto voi, kuten mainittiin, jatkua, tosin mahdollisesti alhaisemmalla tasolla.

Kuten tähän mennessä tehdyt kokeet ovat osoittaneet, ei keksinnön mukaisesti aktivoitujen katodien aktiivatio ole heikentynyt mainittavasti elektrolyysikylvyn useita kuukausiakaan kestäneen toiminnan jälkeen. Keksinnön

nön mukaisen menetelmän suurena etuna on, että katodin aktivointi voidaan tehdä uudelleen ongelmitta katalyyttisen aktiivisuuden mahdollisen alenemisen tapahtuessa. Aktivointi voidaan toisin sanoen toistaa niin useinkuin halutaan äärimmäisen pienellä vaivalla elektrolyysikylvyn toimiessa, jos aktivaation teho sattuu heikkenemään.

Platinaryhmän metalli saostuu keksinnön mukaisen menetelmän yhteydessä vain katodille. Anodi säilyy siis ennallaan.

10 Erityisen stabiileja, yhtenäisiä platinametalipintoja saadaan kompleksoimalla platinaryhmän metalli kompleksinmuodostajalla. Tämän tekemiseksi voidaan platinaryhmän metalli lisätä elektrolyyttikylvyn elektrolyyttiin yhdessä kompleksinmuodostajan kanssa.

15 Kompleksinmuodostajana voidaan käyttää esimerkiksi etyleenidiaminotetraetikkahappoa, trinitriloetikkahappoa ja muita aminokarboksyylihappoja.

20 Voidaan kuitenkin käyttää muitakin platinaryhmän metalleja, esimerkiksi itse platinaa, jota voidaan käyttää esimerkiksi H_2PtCl_6 :n tai $PtCl_2$:n muodossa.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä veden alkaaliseen elektrolyysiin tarkoitetun katodin aktivoimiseksi katalyyttisesti platinaryhmän metallilla, t u n n e t t u siitä, että lisätään alkaalisen vesielektrolyysikylvyn elektrolyyttiin platinaryhmän metallin vesiliukoista suolaa ja saostetaan suolan platinametalli-ionit galvaanisesti katodille elektrolyysikylvyn toimiessa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että platinametalli-ionien saostamiseksi virranitiheys säädetään vähintään arvoon 10 mA/cm^2 .

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että elektrolyytin lämpötila säädetään platinametalli-ionien saostuksen yhteydessä arvoon $20 - 60^\circ \text{C}$.

4. Jonkin edeltävistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että saostetun platinaryhmän metallin määrä on vähintään $0,1 \text{ mg/cm}^2$ aktivoitavaa katodipintaa.

5. Jonkin edeltävistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että platinaryhmän metallin suola on kloridi, nitraatti tai asetonaatti.

6. Jonkin edeltävistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että platinaryhmän metallin suolaa käytetään kompleksoidussa muodossa.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että platinaryhmän metallille käytetään kompleksinmuodostajana etyleenidiaminotetraetikkahappoa, trinitriloetikkahappoa tai muuta aminokarboksyylihappoa.

8. Patenttivaatimuksen 6 tai 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kompleksinmuodostajan stokiometrinen suhde platinametalliin on $1 - 1,5$.

9. Jonkin edeltävistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että platinaryhmän metalli on rutenium.