



NORGE

(19) [NO]

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) **Nr. 159295**

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

(51) Int. cl.⁴ C 25 B 11/04

(21) Patentsøknad nr. **834654**

(22) Inngivelsesdag 16.12.83

(24) Løpedag 16.12.83

(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(71)(73) Søker/Patenthaver **SOLVAY & CIE (SA),**
33, Rue du Prince Albert,
B-1050 Brussel, Belgia.

(86) Internasjonal søknad nr. -

(86) Internasjonal inngivelsesdag -

(85) Videreføringsdag -

(41) Alment tilgjengelig fra 18.06.84

(44) Utlegningsdag 05.09.88

(72) Oppfinner **EDGARD NICHOLAS, Meise-Eversem,**
LOUIS MERCKAERT, Brussel,
Belgia.

(74) Fullmektig Siv.ing. Sigrun E. Græsbøll,
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

(30) Prioritet begjært 17.12.82, FR, nr. 8221390.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **KATODE FOR ELEKTROLYTISK
FREMSTILLING AV HYDROGEN.**

(57) Sammendrag

Katode til elektrolytisk fremstilling av hydrogen,
med en aktiv overflate som omfatter et nikkelunderlag og
et filmbelegg av dendritter av nikkel eller kobolt.

Denne katode kan anvendes i en celle for elektrolyse
av natriumklorid-oppløsning.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Oppfinnelsen angår en katode for elektrolytisk fremstilling av hydrogen, spesielt i alkalisk oppløsning, og dens anvendelse.

Ved elektrolyseprosesser forsøker man vanligvis å redusere potensialene for de elektrokjemiske reaksjoner ved elektrodene til den lavest mulige verdi. Dette er spesielt tilfellet for elektrolyseprosesser hvor hydrogengass dannes på en katodes aktive overflate, såsom prosesser for elektrolyse av vann, vandige oppløsninger av saltsyre og vandige oppløsninger av natriumklorid.

De katoder som hittil har vært vanligst anvendt til elektrolyse av vann eller vandige oppløsninger av natriumklorid eller kaliumklorid, har vanligvis bestått av plater eller gitterverk av bløtt stål. Disse kjente katoder har faktisk den fordel at de er lett å anvende og at de medfører lave omkostninger. Imidlertid er overspenningen ved frigivelse av hydrogen ved disse kjente stålkatoder forholdsvis høy, hvilket hever omkostningene ved elektrolyseprosessene. Stålkatodene har den tilleggs-ulempe at de er sete for gradvis korrosjon i kontakt med konsentrerte vandige oppløsninger av natriumhydroksyd, siden de vanligvis finnes i elektrolyseceller med en selektivt gjennomtrengelig membran.

Det er blitt foreslått forskjellige løsninger til reduksjon av overspenningen ved frigivelse av hydrogen ved katodene.

I US-patent 4 105 516 (PPG Industries Inc.) er det således foreslått å tilsette en overgangsmetallforbindelse til elektrolytten i kontakt med en katode av bløtt stål, for eksempel nikkelklorid eller koboltklorid. Denne kjente fremgangsmåte fører til en betraktelig senkning av elektrolysespenningen. På den annen side bibeholdes ulempen med anvendelse av stålkatoder som er sete for gradvis korrosjon under elektrolysen.

Ifølge belgisk patent nr. 864 880 (Olin Corporation) innføres metallioner med lav hydrogen-overspenning i kato-lytten, og pletteringen av disse ioner utføres under elektrolysen i metallisk tilstand in situ ved katoden. Ved denne kjente fremgangsmåte kan det anvendes hvilke som helst metallioner med lav hydrogen-overspenning, og katoden kan

være laget av kopper, stål eller et hvilket som helst annet egnet materiale; kopperkatoder er imidlertid spesielt anbefalt, sammen med pletteringsioner av metaller valgt blant jern, nikkel, krom, molybden og vanadium. De kopper-katoder som anvendes ifølge den foretrukkede utførelse av denne kjente fremgangsmåte, har imidlertid også den ulempe at de undergår gradvis korrosjon i løpet av elektrolysen. Dessuten er overspenningen ved frigivelse av hydrogen ved kopperkatodene i alminnelighet høy, og erfaringen har vist at, til tross for den forbedring som ble oppnådd når det gjaldt overspenning ved tilsetning av pletterings-ioner til elektrolysebadet, forble den totale elektrolysespenning unormalt høy.

Europeisk patentsøknad nr. 35 837 (E.I. Du Pont De Nemours And Company) beskriver en elektrolyseprosess hvor det anvendes en katode omfattende et filmbelegg av alfa-jern på et ledende underlag av bløtt stål som kan være belagt med et nikkellag. Denne kjente prosess har den ulempe at den er uegnet til elektrolyse av vandige natriumkloridoppløsninger i celler med en selektivt gjennomtrengelig membran, siden alfa-jern-belegget på katoden undergår hurtig korrosjon der i kontakt med katolytter med et høyt innhold av natriumhydrok-syd. Som et resultat muliggjør denne kjente prosess i praksis bare en liten forbedring i elektrolysespenning på bekostning av et høyt forbruk av alfa-jern, som utgjør en forurensnings-trusel for katolytten.

Oppfinnelsen har som mål å tilveiebringe en katode, spesielt for anvendelse til elektrolytisk fremstilling av hydrogen i alkalisk oppløsning, som gjør at det kan skje en forbedring i elektrolysespenningen som er klart større enn de forbedringer som kan oppnås med de kjente katoder og fremgangsmåter som er beskrevet ovenfor, og som ikke medfører de ulemper som disse gjør.

Følgelig angår oppfinnelsen en katode til elektrolytisk fremstilling av hydrogen, som har en aktiv overflate omfattende et nikkelunderlag og et filmbelegg av dendritter av nikkel eller kobolt.

I katoden ifølge oppfinnelsen er dendrittene i filmbelegget monokrystaller med små dimensjoner med en forgrenet struktur som er meget porøs, som et resultat av avbrudd i

veksten av krystallisasjonskimer (A. de Sy og J. Vidts, "Traité de metallurgie structurale" (Avhandling om strukturell metallurgi), 1962, N.I.C.I og Dunod, sidene 38 og 39).

Nikkelunderlaget kan ha en hvilken som helst form som er egnet for katodens påtenkte anvendelse. For eksempel kan det være en tett eller perforert plate, en tråd, et gitter eller en stabel av små kuler. Det kan ha en glatt overflatestruktur; imidlertid foretrekkes en ujevn overflatestruktur, fordi dette i alminnelighet egner seg bedre for adhesjon av dendrittlaget. Skjønt nikkelunderlaget kan ha form av en blokk laget av bare nikkel, består det fortrinnsvis av en nikkelfilm påført på et underlag av et materiale som er en bedre leder av elektrisitet enn nikkel, for eksempel kopper eller aluminium. I denne utførelsesform av oppfinnelsen må nikkelfilmen være ugjennomtrengelig overfor elektrolyttene, når det materiale som anvendes til den underliggende bærer, er utsatt for nedbrytning i kontakt med disse elektrolytter. Når det gjelder en bærer som er fremstilt av et materiale som er inert overfor disse elektrolytter, kan nikkelfilmen være enten ugjennomtrengelig eller gjennomtrengelig, idet en ugjennomtrengelig film imidlertid er foretrukket i alle tilfeller. Den tykkelse som nikkelfilmen skal påføres med, avhenger av forskjellige parametre, særlig av den underliggende bærers beskaffenhet og overflatestruktur, og den må i hvert fall være stor nok til at den motstår løsrivning under innvirkning av termisk utvidelse av bæreren eller ved erosjon i kontakt med elektrolytten. I det tilfelle hvor bæreren er laget av kopper er det i praksis blitt oppnådd gode resultater med nikkelfilmer med en tykkelse på mellom 5 og 100 μm , mer spesielt mellom 10 og 75 μm .

Det er ønskelig at dendritt-filmbelegget er i det vesentlige jevnt på nikkelunderlaget, i en mengde som er minst lik 0,0005 g pr. dm^2 av underlag-arealet og fortrinnsvis større enn 0,0008 g pr. dm^2 av underlag-arealet. Den maksimalt tillatelige verdi for tykkelsen av dendritt-filmen avhenger av forskjellige faktor, og den bestemmes spesielt ved betydningen av å opprettholde en homogen, aktiv overflate på elektroden og unngå forandring i katodens geometriske form. En

dendrittfilm med overdreven tykkelse risikerer faktisk å bli løsrevet lokalt fra underlaget under påvirkning av den turbulens som dannes ved frigivelsen av hydrogen; når det gjelder perforerte katoder har man i tillegg risikoen for at det forårsakes tilstopping av hullene i katoden, hvilket er vanskelig å kontrollere. Av disse grunner er det ønskelig at dendritt-filmbelegget ikke overstiger 25 g og fortrinnsvis 15 g pr. dm^2 underlag-areal. Katoder som har vist seg å være spesielt fordelaktige, er de hvor dendritt-filmbelegget har en vekt på mellom 0,001 og 10 g pr. dm^2 underlag-areal, idet verdier på mellom 0,002 og 5 g og spesielt verdier som er minst lik 1 g pr. dm^2 underlag-areal, i alminnelighet fører til de beste resultater.

I katoden ifølge oppfinnelsen kan dendritt-filmbelegget fremstilles på en hvilken som helst egnet måte. Ved en foretrukket utførelsesform av elektroden ifølge oppfinnelsen er dendritt-filmbelegget en elektrolytisk avsetning av nikkel eller kobolt som er blitt dannet i en elektrolytt inneholdende nikkellioner eller koboltioner, mens katoden er sete for en protonreduksjon. Fortrinnsvis er elektrolytten en vandig elektrolytt, mer spesielt vann eller en vandig oppløsning av et alkalimetallklorid eller -hydroksyd som inneholder nikkel- eller koboltioner. Gode resultater er blitt oppnådd med vandige alkalimetallhydroksyd-, spesielt natriumhydroksyd-oppløsninger som inneholder 20-35 vekt% alkalimetallhydroksyd og fortrinnsvis ca. 30 vekt% alkalimetallhydroksyd. Katoden bringes til et potensial som er tilstrekkelig til at den blir sete for proton-reduksjon.

Valget av katodepotensial som er egnet til å påføres på katoden, avhenger av forskjellige parametre og spesielt beskaffenheten av nikkelbelegget - spesielt dets overflatestruktur, strukturen av dets krystallgitter, det mulige nærvær av forurensninger og, i påkommende tilfelle, dets porøsitet - valget av den anvendte elektrolytt og dens konsentrasjon. Det kan bestemmes i hvert spesielle tilfelle ved rutine-laboratoriearbeid. Som et eksempel: I det tilfelle hvor den alkaliske oppløsning som anvendes, er en vandig oppløsning som inneholder ca. 30 vekt% natriumhydroksyd, må katodepotensialet settes til mellom -1,30 og -2 volt,

hyppigst på mellom -1,55 og -1,65 volt, i forhold til en kalomel-referanseelektrode omfattende en mettet kaliumkloridoppløsning. Mengden nikkellioner eller koboltioner som skal anvendes i elektrolytten, avhenger av forskjellige parametre, spesielt katodens geometriske form, den ønskede tykkelse eller vekt av dendritt-filmbelegget, nikkellunderlagets overflateareal, elektrolyttens beskaffenhet og dens volum. Som en alminnelig regel kan det lett bestemmes i hvert spesielle tilfelle ved rutine-laboratoriearbeid. Nikkelionene eller koboltionene kan innføres i elektrolytten på én gang eller alternativt kontinuerlig eller intermitterende. De kan innføres i elektrolytten på en hvilken som helst egnet måte, for eksempel ved oppløsning av en løselig nikkel- eller koboltforbindelse, såsom nikkelklorid eller koboltklorid, eller ved regulert korrosjon av en konstruksjon - for eksempel en metalltråd, plate eller et gitter - fremstilt av nikkel, kobolt eller en legering eller forbindelse av disse metaller, innstilt på et regulert anodepotensial i elektrolytten. En egnet måte består i å dispergere i elektrolytten et nikkelpulver eller et koboltpulver eller et pulver av en forbindelse eller legering av disse metaller, idet oksydene foretrekkes. Ved denne utførelsesform av katoden ifølge oppfinnelsen er det ønskelig å anvende det finest mulige pulver. Som en generell regel anvendes pulvere hvor middel-partikkeldiameteren er mindre enn $50\text{ }\mu\text{m}$ og fortrinnsvis ikke overstiger $35\text{ }\mu\text{m}$. Generelt egnede pulvere er slike hvor middel-partikkeldiameteren ligger mellom 1 og $32\text{ }\mu\text{m}$, idet de beste resultater er oppnådd med pulvere hvis middel-partikkeldiameter er mindre enn $25\text{ }\mu\text{m}$.

Ved en spesiell utførelsesform av oppfinnelsen omfatter katodens aktive overflate, mellom nikkellunderlaget og dendritt-filmbelegget, et porøst mellomlag, utformet for å forsterke dendrittens forankring på underlaget eller for å forbedre katodens elektrokjemiske egenskaper. Det porøse mellomliggende lag er fordelaktig laget av et elektrisk ledende materiale med gode elektrokjemiske egenskaper; dette materiale kan for eksempel være et platinagruppermetall eller en metall-oksydforbindelse av spinelltypen, såsom dem som er beskrevet i europeisk patentsøknad 8476 (Solvay & Cie.). Det porøse

mellomliggende lag er fortrinnsvis laget av platina eller er oppnådd ved at et nikkeloksydpulver er sprøytet ut i en plasmaspreder.

Katoden ifølge oppfinnelsen kan være prefabrikert. I en foretrukket utførelsesform omfatter katoden imidlertid et dendritt-filmbelegg dannet in situ på katoden som er montert i den elektrolysecelle den er tiltenkt for. For dette formål anbringes katoden, forsynt med nikkelunderlaget og eventuelt med et mellomliggende lag, i cellen. Dessuten kan det være nødvendig å regenerere dendritt-filmbelegget i perioder, for på den måten å ta hensyn til gradvis oppløsning av dette, for eksempel under innvirkning av erosjon forårsaket av den alkaliske oppløsning eller den dannede hydrogengass. For dette formål er det tilstrekkelig å tilsette nikkelioner eller koboltioner til elektrolytten ved et passende tidspunkt; hver tilsetning kan utføres under stansing av elektrolysen i et øyeblikk eller mens elektrolysen kjøres. Hyppigheten og omfanget av disse regenereringer avhenger av den fart ved hvilken dendritt-filmbelegget nedbrytes eller løsrives fra katoden; denne hastighet avhenger i sin tur av et stort antall parametre, blant hvilke de mest fremtredende er nikkelunderlagets beskaffenhet, eventuell tilstedeværelse av et porøst mellomliggende lag mellom underlaget og dendritt-filmbelegget, den alkaliske oppløsnings turbulens og viskositet og utbyttet av dannet hydrogen. Hyppigheten og omfanget av disse regenereringer må følgelig bestemmes i hvert spesielle tilfelle, hvilket lett kan gjøres ved rutine-laboratoriearbeid. Som en variasjon er det også mulig å tilsette nikkelioner eller koboltioner til elektrolytten kontinuerlig gjennom hele det tidsrom hvor katoden er i drift.

Elektroden ifølge oppfinnelsen har spesielt egnet anvendelse som katode til elektrolytisk fremstilling av hydrogen i alkalisk oppløsning og, mer spesielt, som katode i celler med gjennomtrengelig diafragma eller celler med selektivt gjennomtrengelige membraner for elektrolyse av natriumklorid-oppløsninger såsom dem som er beskrevet som eksempel i franske patenter nr. 2 164 623, 2 223 083, 2 230 411, 2 248 335 og 2 387 897 (Solvay & Cie).

Det er blitt funnet at kombinasjonen av et nikkelunderlag og et filmbelegg av nikkel-dendritter eller kobolt-dendritter i katoden ifølge oppfinnelsen, mens andre ting var like, muliggjorde stor forbedring i elektrolysespenningen, ikke bare i forhold til den samme katode hvis aktive lag består av bare nikkelunderlaget uten dendritt-filmbelegget, men også i forhold til de katoder som er laget av nikkelunderlag som bærer et porøst aktivt belegg som består av et materiale med lavere hydrogen-overspenning enn kobolt eller nikkel, såsom for eksempel et porøst platinabelegg eller et porøst belegg oppnådd ved at et nikkeloksydpulver er sprøytet ut med en plasmaspreder.

Verdien av oppfinnelsen vil bli klar ut fra beskrivelsen av de følgende eksempler på anvendelser. I hvert av de følgende eksempler ble en vandig saltoppløsning, inneholdende 255 g natriumklorid pr. kg, underkastet elektrolyse i en laboratoriecelle med vertikale elektroder, atskilt ved en kationisk selektivt gjennomtrengelig membran, Nafion NX 90107 (Du Pont De Nemours).

Cellen, som hadde sylindrisk form, omfattet en anode dannet av en ringformet titanplate, perforert av vertikale spalter og belagt med et aktivt materiale av blandede krystaller bestående av 50 vekt% rutheniumdioksyd og 50 vekt% titandioksyd.

Katoden besto av en ikke-perforert skive hvis sammensetning er angitt i hvert eksempel.

Det totale overflateareal på hver elektrode i cellen var lik 102 cm^2 , og avstanden mellom anoden og katoden var satt til 6 mm, idet membranen var anbrakt like langt fra anoden og katoden.

Under elektrolysen ble anodekammeret stadig tilført den ovenfor nevnte vandige saltoppløsning og katodekammeret en fortynnet vandig oppløsning av natriumhydroksyd hvis konsentrasjon ble regulert slik at en konsentrasjon på ca. 32 vekt% natriumhydroksyd ble opprettholdt i katolytten. Temperaturen i hele cellen ble holdt på 90°C . I alle tester ble elektrolyse-strømtettheten holdt på en konstant verdi på 3 kA pr. m^2 katodeareal. Klor ble således dannet ved anoden og hydrogen ved katoden.

159295

8

Første testserie (ifølge oppfinnelsen)

Eksempel 1

I den test som skal beskrives, ble det anvendt en katode ifølge oppfinnelsen hvis aktive overflate besto av et nikkelunderlag og et nikkeldendritt-filmbelegg. For dette formål ble en provisorisk katode, dannet av en nikkelskive, først anbrakt i cellen; for dannelsen av nikkeldendrittfilmen på den skive som ble anvendt som underlag, ble anodekammeret og katodekammeret tilført henholdsvis den vandige oppløsning av natriumklorid og den fortynnete oppløsning av natriumhydroksyd, og elektrolysen ble startet, idet nikkelskiven tjente som katode, ved en nominell strømtetthet på 3 kA/m^2 . Elektrolysespenningen, målt mellom anoden og katoden, ble stabilisert ved 3,65 volt. En oppløsning av nikkelklorid ble deretter tilsatt til katolytten, idet mengden ble justert slik at den tilsvarte en tilsetning på 2 g nikkel. Elektrolysespenningen falt til 3,43 volt, som en følge av dannelsen av nikkeldendritt-filmen. Forbedringen, i forhold til den opprinnelige spenning før tilsetning av nikkelklorid, er således 220 mV.

Eksempel 2

Fremgangsmåten var som i Eksempel 1, men med anvendelse av en vandig oppløsning av nikkeltiocyanat istedenfor nikkelklorid-oppløsningen. Etterat cellen var satt i gang, før tilsetning av nikkeltiocyanat-oppløsningen, stabiliserte elektrolysespenningen seg på 3,63 volt. Etter tilsetting av nikkeltiocyanatoppløsningen og den etterfølgende dannelsen av nikkeldendrittfilmen på katodens nikkelunderlag sank elektrolysespenningen til 3,38 volt, hvilket tilsvarende en forbedring på 250 mV i forhold til startspenningen.

Eksempel 3

I denne test ble det anvendt en katode ifølge oppfinnelsen, idet dennes aktive overflate besto av et nikkelunderlag og et kobolt-dendritt-filmbelegg. For dette formål var fremgangsmåten som i Eksempel 1, med det eneste unntak at den vandige nikkelkloridoppløsning ble erstattet med en vandig koboltacetat-oppløsning, idet mengden ble justert slik at den til-

svarte en tilsetning på 1 g kobolt.

Ved igangsetting av cellen, under anvendelse av nikkel-skiven som en provisorisk katode, innstilte elektrolysespenningen seg på 3,70 volt. Etter dannelsen av et koboltdendrittfilmbelegg på nikkel-skiven etter tilsetting av koboltacetatopløsningen til katolytten, sank elektrolysespenningen til 3,46 volt, hvilket tilsvarer en forbedring i spenning på 240 mV.

Eksempel 4

Fremgangsmåten var som i Eksempel 3, med de eneste unntak at koboltacetatopløsningen ble erstattet med en vandig koboltkloridopløsning og at den sistnevnte ble tilsett til katolytten i en mengde som ble justert slik at den tilsvarte en tilsetning på 2 mg kobolt. Ved igangsetting av cellen med den provisoriske katode kom elektrolysespenningen opp til 3,67 volt. Etter tilsetting av koboltkloridopløsningen sank elektrolysespenningen til 3,58 volt, hvilket tilsvarer en forbedring på 90 mV i forhold til den opprinnelige spenning.

Eksempel 5

Testen ifølge Eksempel 4 ble ført videre med ytterligere tilsetting av koboltkloridopløsning i en mengde som var justert til å tilsvare en ytterligere tilsetning av 2 mg kobolt. Elektrolysespenningen sank til 3,46 volt, hvorved det ble en total forbedring på 210 mV i forhold til den opprinnelige spenning.

Eksempel 6

Fremgangsmåten var som i Eksempel 3, men koboltacetatopløsningen ble erstattet med et koboltoksydpulver. Koboltoksydpulveret hadde en middel-partikkeldiameter på mindre enn 20 μm .

Ved igangsetting av cellen med den provisoriske katode innstilte elektrolysespenningen seg på 3,68 volt. Koboltoksydpulveret ble deretter dispergert i katolytten i to fraksjoner med lik vekt, idet hver tilsvarte 1 g kobolt. Elektrolysespenningen gikk suksessivt til 3,44 volt og deretter

159295

10

til 3,36 volt, hvorved det ble en forbedring på 320 mV i forhold til den opprinnelige spenning.

Eksempel 7

I denne test ble det anvendt en katode ifølge oppfinnelsen hvis aktive overflate besto av et nikkelunderlag og et nikkel-dendrittfilmbelegg. For fremstilling av katoden ble cellen først utstyrt med en provisorisk katode som besto av en skive av bløtt stål med et ugjennomtrengelig nikkelbelegg på 30 μm , oppnådd ved elektrolytisk avsetting, idet dette belegg var påtenkt å utgjøre det ovenfor nevnte underlag. En nikkel-dendrittfilm ble deretter avsatt på underlaget, og for dette formål ble et nikkeloksydpulver dispergert i katolytten i en mengde som ble justert til å tilsvare 4 g nikkel. Nikkeloksydpulverets partikkelstørrelsesfordeling var karakterisert ved en middelpartikkeldiameter på mindre enn 20 μm ; det ble tilsatt til katolytten i fire suksessive fraksjoner med lik vekt. Elektrolysebetingelsene er oppført i Tabell I. Den totale forbedring i elektrolyse-spenning er ca. 300 mV.

TABELL I

tid (dager)	elektrolysespenning (V)
1	3,91
første tilsetning av nikkeloksydpulver	
2	3,75
7	3,78
8	3,73
annen tilsetning av nikkeloksydpulver	
9	3,59
14	3,61
tredje tilsetning av nikkeloksydpulver	
15	3,60
22	3,60
fjerde tilsetning av nikkeloksydpulver	
23	3,57
28	3,60

Eksempel 8

Fremgangsmåten var som i testen ifølge Eksempel 7, idet det som den provisoriske katode ble anvendt en kopper-skive dekket med en nikkelfilm med tykkelse 16-64 μm , påført ved utsprøyting av et nikkelpulver med en plasmaspreder. Ved igangsetting av cellen med denne provisoriske katode innstilte elektrolysespenningen seg på 3,50 volt. I begynnelsen ble et porøst platinalag deretter avsatt elektrolytisk på underlaget. For dette formål ble det foretatt tre på hverandre følgende tilsetninger av en oppløsning av heksaklorplatinasyre, mens cellen ble holdt i drift, idet de tre tilsetninger ble justert slik at de tilsvarte henholdsvis 2, 3 og 20 mg platina. Etter dannelse av det porøse platinalag sank elektrolysespenningen til 3,28 volt. De følgende tilsetninger ble deretter gjort etter hverandre til katolytten:

- to fraksjoner av et nikkeloksydpulver med en middelpartikkeldiameter på mindre enn 20 μm , idet hver fraksjon ble justert slik at den tilsvarte en tilsetning på 1 g nikkel;
- to fraksjoner av et koboltoksydpulver med en middelpartikkeldiameter på mellom 2 og 32 μm , idet hver fraksjon ble justert slik at den tilsvarte en tilsetning på 1 g kobolt.

Elektrolysebetingelsene er oppført i Tabell II nedenfor. Det bemerkes at en første forbedring i elektrolysespenning, i forhold til dens verdi ved igangsetting av cellen, er skjedd etter dannelse av platinabelegget og at en andre forbedring dessuten er skjedd etter avsetting av en film av nikkel- og kobolt-dendritter, som er et resultat av tilsetting av nikkel- og koboltpulvere.

159295

12

TABELL II

tid (dager)	elektrolysespenning (V)
1	3,50
6	3,50
12	3,51
første tilsetning av platinaoppløsning	
13	3,35
15	3,39
annen tilsetning av platinaoppløsning	
16	3,35
20	3,35
tredje tilsetning av platinaoppløsning	
21	3,28
første tilsetning av nikkeloksydpulver	
22	3,22
26	3,25
annen tilsetning av nikkeloksydpulver	
27	3,19
første tilsetning av koboltoksydpulver	
28	3,13
33	3,13
34	3,17
annen tilsetning av koboltoksydpulver	
35	3,15
41	3,20

De oppnådde resultater i hver av de foregående tester
er oppført i Tabell III nedenfor.

TABELL III

test (nr.)	elektrolyse- spenning i begynnelsen (V)	elektrolyse- spenning i slut- ten av testen (V)	forbedring (mV)
1	3,65	3,43	220
2	3,63	3,38	250
3	3,70	3,46	240
4	3,67	3,58	90
5	3,67	3,46	210
6	3,68	3,36	320
7	3,91	3,57	340
8	3,50	3,15	350

Annen testserie (sammenligningstester)Eksempel 9

Fremgangsmåten i dette eksempel var som beskrevet i europeisk patentsøknad 35.837 nevnt ovenfor. For dette formål ble en katode som besto av en tett skive av bløtt stål, montert i cellen, og elektrolysen ble satt i gang under de samme betingelser som for de foregående tester. Elektrolysespenningen innstilte seg på 3,64 volt. 2 g alfa-jern ble deretter tilsatt til katolytten. Elektrolysespenningen forble uforandret.

Eksempel 10

Fremgangsmåten i denne test var som beskrevet i belgisk patent nr. 864 880 nevnt ovenfor. For dette formål ble det anvendt en katode dannet av en tett kopperskive i cellen, og elektrolysen ble startet. Elektrolysespenningen innstilte seg på 4 volt. Et nikkeloksydpulver ble deretter dispergert i katolytten, idet mengden ble justert slik at den tilsvarte en vekt på 2 g nikkel. Nikkeloksydpulveret hadde en partikkelstørrelsesfordeling karakterisert ved en middel-partikkeldiameter på mindre enn 20 μ m. Det ble dispergert i katolytten i to fraksjon med lik vekt. Etter tilsetning av nikkel-

oksydpulveret sank elektrolysespenningen til 3,80 volt.

Eksempel 11

Fremgangsmåten i denne test var som beskrevet i US-patent 4 105 516 nevnt ovenfor. For dette formål ble det som katode anvendt en skive av bløtt stål, og elektrolysen ble startet. Elektrolysespenningen innstilte seg på ca. 3,91 volt. Et nikkeloksydpulver ble deretter dispergert i katolytten, idet mengden ble justert slik at den tilsvarte en vekt på 2 g nikkel. Pulverkornenes middel-diameter var mindre enn 20 μ m. Pulveret ble tilsatt til katolytten i to atskilte fraksjoner med lik vekt, og som et resultat av dette falt elektrolysespenningen til 3,78 volt.

Sammenligning av de oppnådde elektrolysespenninger i testene ifølge Eksempler 1-8 ifølge oppfinnelsen med dem som er oppnådd i testene ifølge Eksempler 9, 10 og 11 viser straks klart verdien av oppfinnelsen.

P a t e n t k r a v

1. Katode til elektrolytisk fremstilling av hydrogen, k a r a k t e r i s e r t v e d at den har en aktiv overflate som omfatter et nikkelunderlag og et filmbelegg av dendritter av nikkel eller kobolt.
2. Katode ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at dendritt-filmbelegget har en vekt på mellom 0,002 og 5 g pr. dm^2 underlag.
3. Katode ifølge ett av kravene 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at nikkelunderlaget er en ugjennomtrenge-
lig nikkelfilm på en bærer fremstilt av et elektrisk ledende materiale.
4. Katode ifølge hvilket som helst av kravene 1-3, k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter, mellom nikkelunderlaget og dendritt-filmbelegget, et porøst mellomliggende lag fremstilt av et elektrisk ledende materiale.
5. Katode ifølge krav 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at det porøse mellomliggende lag er oppnådd ved utsprøyting av et nikkeloksydpulver med en plasmaspreder på underlaget.
6. Katode ifølge hvilket som helst av kravene 1-5, k a r a k t e r i s e r t v e d at dendritt-filmbelegget er en elektrolytisk avsetning av nikkel eller kobolt dannet i en elektrolytt som inneholder nikkellioner eller koboltioner, hvori elektroden er sete for elektrolytisk protonreduksjon.
7. Katode ifølge krav 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at dendritt-filmbelegget er en elektrolytisk avsetning dannet i en vandig oppløsning av et alkalimetallhydroksyd.
8. Katode ifølge krav 6 eller 7, k a r a k t e r i s e r t v e d at dendritt-filmbelegget er en elektrolytisk avsetning dannet av nikkellioner eller koboltioner, innført i form av et pulver av nikkeloksyd eller koboltoksyd.

159295

16

9. Katode ifølge krav 6 eller 7, k a r a k t e r i s e r t v e d at dendritt-filmbelegget er en elektrolytisk avsetning dannet av nikkellioner eller koboltioner, innført i form av en vandig oppløsning av nikkelklorid eller koboltklorid.

10. Anvendelse av en katode ifølge hvilket som helst av kravene 1-9 i en celle for elektrolyse av natriumklorid-oppløsning.