

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) T55839 B

(21) Patentansøgning nr.: 3964/79

(51) Int.Cl.⁴ C 25 B 11/06

(22) Indleveringsdag: 21 sep 1979

(41) Alm. tilgængelig: 22 mar 1980

(44) Fremlagt: 22 maj 1989

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 21 sep 1978 GB 7837556

(71) Ansøger: THE *BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED; Britannic House; Moor Lane; London EC2Y 9BU, GB

(72) Opfinder: David Emmerson *Brown; GB, Mahmood Nouraldin *Mahmood; GB

(74) Fuldmægtig: Internationalt Patent-Bureau

(54) **Fremgangsmåde til fremstilling af aktive elektroder på hvilke der er aflejret elektrokatalysatorer**

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

3964-79

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af metalelektroder ved behandling af et metal-elektrodesubstrat, således at substratoverfladen overtrækkes med en homogen opløsning af forbindelserne af (i) mindst ét metal udvalgt fra en første gruppe omfattende jern, kobolt, nikkel og mangan og (ii) mindst et andet metal udvalgt fra en anden gruppe omfattende molybden, wolfram og vanadin, hvilke forbindelser alle er i stand til termisk at sønderdeles til de tilsvarende metaloxider. Det overtrukne substrat sønderdeles derefter termisk, og det oxidovertrukne substrat efterbehandles i reducerende atmosfære ved forhøjet temperatur. Substrater overtrukket med Ni-Mo-oxider foretrækkes. Således fremstillede elektroder har meget lav overspænding, har stor stabilitet hvad angår deres aktivitet og kan anvendes som katoder til elektrolyse af vand eller saltvand.

DK 155839 B

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af aktive elektroder på hvilke der er aflejret elektrokatalysatorer.

En elektrokemisk celle er et apparat, der som
5 grundelementer har mindst én anode og én katode og én elektrolyt. Cellen kan anvende elektrisk energi til at frembringe en kemisk reaktion, såsom oxidation eller reduktion af en kemisk forbindelse, som i en elektrolytisk celle. Alternativt kan den omdanne kemisk energi
10 i et sædvanligt brændstof til elektrisk energi i form af jævnstrøm med lav spænding, som i en brændselscelle. Elektroderne, specielt katoden, i en sådan celle kan være af relativt billigt materiale, såsom jern eller nikkel. Imidlertid har elektroder af et sådant materiale
15 ofte ringe aktivitet. Disse problemer kan til dels løses ved anvendelse af elektroder fremstillet med aktive kostbare metaller, såsom platin. Disse kostbare metaller kan anvendes som katalytiske overtræk på overfladen af en elektrodekerne af billigt materiale. Sådanne katalysatorovertræk benævnes elektrokatalysatorer. Den mængde
20 kostbart materiale, som kræves til opnåelse af høj aktivitet og stabilitet, fører sædvanligvis til høje omkostninger.

De ovenfor omtalte problemer er specielt akutte
25 i elektrokemiske celler med en hydrogenelektrode. Sådanne elektrokemiske celler anvendes til flere formål, såsom f.eks. elektrolyse af vand til fremstilling af hydrogen og oxygen, i chlorceller, i hvilke saltvand elektrolyseres, og i brændselsceller, som frembringer
30 kraft ved oxidation af hydrogen. Af disse processer anvendes elektrolysen af vand i industriel målestok til fremstilling af meget ren hydrogen.

I tilfælde af fremstilling af hydrogen og oxygen ved elektrolyse af vand, spaltes vand i sine elementer,
35 når en strøm, f.eks. jævnstrøm, ledes mellem et par elektroder neddyppet i en egnet vandig elektrolyt. For at opnå de udviklede gasser i ren tilstand og under sikre

forhold er der anbragt en ionpermeable membran eller diaphragma mellem elektroderne til undgåelse af, at gasserne blandes. Grundelementerne i denne celle er således to elektroder, et diaphragma og en egnet elektrolyt, som
5 fortrinsvis er en alkalisk elektrolyt, såsom en vandig opløsning af natriumhydroxyd eller kaliumhydroxyd på grund af deres store ledeevne og forholdsvis lave korrosivitet.

I dette tilfælde kan spændingen V , der påføres
10 over elektroderne, opdeles i tre komponenter, sønderdelings-spændingen for vand, E_d , overspændingen ved elektroderne, E_o , og det ohmske tab i rummet mellem elektroderne, som er produktet af cellestrømmen, I , og den elektriske modstand (indbefattet membranmodstand) for dette rum, R .
15 Således er $V = E_d + E_o + IR$.

Ved 25°C og et tryk på én atmosfære er spændingen for den reversible sønderdeling af vand 1,23V. I praksis arbejder celler imidlertid ved spændinger på fra 1,8 til 2,2V blandt andet på grund af aktiverings-overspænding.

20 Aktiverings-overspænding skyldes lav hastighed af reaktionerne ved elektrodeoverfladen og afhænger af elektrodemetallet og dets overfladetilstand. Den kan nedsættes ved at arbejde ved forhøjede temperaturer og/eller ved at anvende forbedrede elektrokatalysatorer,
25 men forøges med strømtætheden ved elektrodereaktionen. Ved anvendelse af katoder indeholdende elektrokatalysatorer af kostbart metal, såsom f.eks. platin, opnås en reduktion i aktiverings-overspænding. Imidlertid opvejes den tekniske fordel, som opnås ved anvendelse af elektrokatalysatorer af sådant kostbart metal i høj grad af
30 omkostningen. Anvendelse af blandet kobolt-molybdæn-oxid som elektrokatalysator har også været foreslået. En sådan elektrode kan fremstilles ved at male et nikkelnet med en blandet kobolt/molybdæn-oxidelektrokatalysator sammenbundet med polytetrafulorethylen (PTFE) efterfulgt af behandling under hydrogen ved 300°C i 2 timer, og den har et initialt elektrodepotential mod en reversibel hydrogenelektrode (RHE) på -182mv ved en strøm på

1000mA/cm² og 70°C. Behandlingstemperaturen holdes sædvanligvis ved eller under 300°C for at undgå udbredt sintring af PTFE-bindemidlet, hvilket ville resultere i aktivitetstab. Også aktiviteten af denne elektrode for-

5 mindskes væsentligt, når den befinder sig neddyppet i en alkalisk opløsning ved afbrudt kredsløb, når der ikke sendes strøm gennem cellen i lang tid, som f.eks. ved produktionsstop ved industriel anvendelse. Elektrodepotentialet stiger så til -300 mV mod RHE som reference,

10 ved samme strømtæthed og temperatur. Dette tab af aktivitet og effektivitet har hidtil forhindret, at blandingen af kobolt/molybdæn-oxid er blevet betragtet som et alternativ til elektrokatalysatorer af kostbart metal. Stabiliteten af elektroder fremstillet ved den ovennævnte teknik

15 er blevet forbedret ved tilsætning af stabiliseringsmidler til elektrolytten til opretholdelse af deres aktivitet i et tidsrum.

Ved opfindelsen tilsigtes at fremstille aktive og stabile elektroder, som kan anvendes i elektrokemiske

20 celler.

Det har vist sig, at aktiviteten af disse billigere alternative elektrokatalysatorer kan forbedres væsentligt ved ændring af fremgangsmåden til fremstilling af en elektrode overtrukket med disse elektrokatalysatorer,

25 hvilket ikke blot resulterer i elektroder med relativ højere aktivitet og stabilitet men også overflødiggør behovet for tilsætning af stabiliseringsmidler.

Opfindelsen angår således en fremgangsmåde til fremstilling af elektroder, på hvilke der er aflejret

30 elektrokatalysatorer, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at man behandler metal-elektrodesubstrat, således at substratoverfladen overtrækkes med en homogen blanding omfattende forbindelser af (i) mindst ét metal udvalgt blandt jern, kobolt, nikkel og mangan, og (ii)

35 mindst ét andet metal udvalgt blandt molybdæn, wolfram og vanadin, hvilke forbindelser kan spaltes termisk til de tilsvarende metaloxider, termisk sønderdeler metalforbindelserne på substratet til de tilsvarende oxider

eller blandede oxider, eller således, at substratoverfladen overtrækkes direkte med oxider af i det mindste ét metal valgt blandt jern, kobolt, nikkel og mangan og af i det mindste ét andet metal valgt blandt molybdæn, wolfram
5 og vanadin, og at man efterbehandler det oxid-overtrukne substrat i reducerende atmosfære ved forhøjet temperatur.

En mere speciel udførelsesform for opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af elektroder,
10 på hvilke der er aflejret elektrokatalysatorer, hvilken fremgangsmåde omfatter behandling af et metal-elektrode-substrat, således at substratoverfladen overtrækkes med en homogen blanding som defineret nedenfor omfattende en nikkelforbindelse og en molybdænforbindelse, hvilke for-
15 bindelser begge kan spaltes termisk til de tilsvarende oxider eller blandede oxider, termisk sønderdeling af metalforbindelserne på substratoverfladen til de tilsvarende oxider eller blandede oxider og behandling af det oxid-overtrukne substrat i reducerende atmosfære ved forhøjet
20 temperatur.

Udtrykket "homogen blanding" anvendes her i sin aller bredeste betydning dækkende både væskeformige, homogene opløsninger og homogene faste stofblandinger såvel som væskeformige suspensioner.

25 Metal-elektrodesubstratet, som overtrækkes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, kan således være et relativt billigt materiale, såsom f.eks. nikkel, jern, kobber, titan og legeringer deraf, eller et andet metallisk materiale overtrukket med et hvilket som helst af
30 disse materialer. Substratet kan være i form af en tråd, et rør, en stav, plan eller bøjet plade, en sigte eller et net. En nikkelsigte eller forniklet jernsubstrat foretrækkes.

De metalforbindelser, der er til stede i den homogene blanding, er som nævnt forbindelser af (i) mindst
35 ét metal udvalgt blandt jern, kobolt, nikkel og mangan, og af (ii) mindst ét andet metal udvalgt blandt molybdæn, vanadin og wolfram. Alle forbindelser af de nævnte metal-

ler, der er til stede i blandingen, skal termisk kunne nedbrydes til det tilsvarende oxid. Eksempler på forbindelser, som kan anvendes, omfatter nitraterne og chloriderne af metallerne, specielt de fra første gruppe, og
5 fra anden gruppe, specielt molybdaterne, wolframaterne, vanadaterne, såsom f.eks. ammoniumparamolybdat, ammoniumwolframat og ammoniummetavanadat. Hvis der anvendes en teknik, som muliggør direkte påsprøjtning af metaloxiderne, er metalforbindelserne i et sådant tilfælde oxiderne.
10 Sammensætningen kan mest hensigtsmæssigt angives som den procentdel atomerne af metal(ler) fra anden gruppe udgør af alle metalatomerne fra begge grupper i blandingen. Beregnet således er atomprocenten af metal(ler) fra anden gruppe i den homogene blanding hensigtsmæssigt over 5,
15 fortrinsvis over 10 og mest foretrukket over 20.

Den homogene blanding af metalforbindelserne, som anvendes til overtrækning, kan være en inderlig blanding af de respektive faste metalforbindelser i findelt tilstand, en fast opløsning af metalforbindelserne, en opløsning af forbindelserne i et opløsningsmiddel eller en suspension i en væske. En inderlig blanding af de faste metalforbindelser kan være forudblandet eller blandet umiddelbart, før den bringes i kontakt med substratet, der skal overtrækkes. Et eksempel på sidstnævnte er, når de
20 respektive metalforbindelser hver for sig, men samtidigt sprøjtes på substratet: blandingen kan, hvis den er forudblandet, f.eks. påsprøjtes med en enkelt sprøjtepistol.

I tilfælde af opløsninger i opløsningsmidler kan opløsningsmidlet være vandigt, såsom f.eks. vand, sure eller
30 alkaliske systemer eller vandig ethanol, eller organiske opløsningsmidler, f.eks. methanol, ethanol, propanol, isopropanol, formamid eller dimethylformamid. Valget af opløsningsmiddel afhænger af opløseligheden af de ønskede metalforbindelser i opløsningsmidlet.

35 I visse tilfælde, hvor der anvendes vandige systemer, kan en eller flere af metalforbindelserne have tilbøjelighed til at udskilles ved bundfældning, specielt ved henstand af opløsningen selv i relativ kort

tid. F.eks. vil der ved henstand udfældes en forbindelse fra en vandig opløsning indeholdende nikkelnitrat og ammoniummolybdat. I dette tilfælde er opløsningen ikke længere en homogen blanding med den anbefalede koncentration, hvorfor der kan opnås utilfredsstillende resultater. Det har vist sig, at denne udfældning kan undgås specielt i tilfælde af nikkel/molybdæn-systemer, ved tilsætning af ammoniak til opløsningen, således at opløsningens pH-værdi bliver ca. 9.

10 Hvis den homogene blanding er en opløsning eller suspension, kan substratoverfladen overtrækkes, f. eks. ved neddypning, sprøjtning, påbørstning eller ved udfældning fra den homogene blanding. Det overtrukne substrat opvarmes derefter ved forhøjet temperatur til sønderdeling af metalforbindelserne til de tilsvarende oxider. 15 Sønderdelingen udføres sædvanligvis i luft ved en temperatur på mellem 250 og 1200°C, fortrinsvis mellem 300 og 950°C. Påføring af et overtræk af den homogene blanding på substratet efterfulgt af termisk sønderdeling 20 kan gentages adskillige gange til sikring af tilstrækkeligt overtræk af substratoverfladen med metaloxiderne.

Hvis den homogene blanding af metalforbindelserne derimod er en blanding af faste stoffer enten forudblandede eller ikke, kan den påføres substratet ved 25 smeltesprøjteteknik, såsom f.eks. flammesprøjtning eller plasmaspøjtning. Hvis der anvendes en sådan teknik udføres overtrækning af substraterne med metalforbindelserne og termisk sønderdeling af overtrukket i et enkelt trin. Dette skyldes den forholdsvis høje temperatur, som 30 skal anvendes ved sådanne teknikker, ved hvilke temperaturer metalforbindelserne kan forventes at sønderdeles til deres oxider.

Substratet, som er overtrukket med metaloxiderne, behandles derefter ved opvarmning i en ovn i reducerende 35 atmosfære ved en temperatur på mellem 250 og 700°C. Den reducerende atmosfære er fortrinsvis hydrogen, og opvarmningstemperaturen er fortrinsvis mellem 350 og 600°C. Den optimale behandlingstemperatur kan ændres noget ved vari-

ation af varigheden af behandlingen.

De ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen fremstillede elektroder har en overraskende høj aktivitet og stabilitet. Den nøjagtige natur af de aktive materialer, der udgør elektrokatalysatoren er ikke klar. Det er sandsynligt, at selv om der er metaloxider til stede på substratoverfladen, vil efterbehandlingen i reducerende atmosfære også have omdannet i det mindste nogle af oxiderne til rent metal.

Trinnene i elektrodefremstillingen kan tilpasses til at frembringe en passende katalysatormængde på substratoverfladen. Katalysatormængden er hensigtsmæssigt mere end 5 mg/cm^2 (baseret på vægten af aktive materialer afsat på substratoverfladen), fortrinsvis over 10 mg/cm^2 . Mængden afhænger af den mekaniske stabilitet og sammenhængskraft, som kræves af overtrækket, det anvendte substrat og cellen, i hvilken elektroden skal anvendes. Det har imidlertid vist sig, at der ved anvendelse af en fremgangsmåde til fremstilling af elektroder ifølge opfindelsen kan opnås meget lave elektrodepotentialer af størrelsesordenen -70 mV vs RHE ved anvendelse af en strømtæthed på 1 Amp/cm^2 ved 70°C i 30% KOH-opløsning. Denne reduktion i elektrodepotentiale muliggør ikke blot, at cellerne kan arbejde ved høj strømtæthed, men også at det økonomiske udbytte af sådanne celler forøges væsentligt.

Opfindelsen illustreres nærmere ved hjælp af de følgende eksempler.

Eksempel 1.

1.1 Fremstilling af homogene opløsninger til anvendelse ved elektrodefremstilling.

Opløsninger indeholdende kendte atomforhold mellem molybdæn/nikkel blev fremstillet ved blanding af afmålte volumner af en vandig opløsning af nikkelnitrat, hexahydrat (analytisk renhed) indeholdende 2 g-atomer Ni og en vandig opløsning af ammoniummolybdat, tetrahydrat (analytisk renhed) indeholdende 1 g-atom molybdæn. Den resulterende homogene opløsning havde en pH-værdi på

mindre end 5. Disse opløsninger vil i det følgende blive betegnet som opløsning "A".

pH-værdien af opløsning A blev hævet til ca. 9 ved tilsætning af koncentreret vandig ammoniak. Den resulterende ammoniakalske opløsning betegnes i det følgende som opløsning B. Opløsning B var en klar, mørkeblå opløsning.

1.2 Fremstilling af elektroder - overtrækning, termisk sønderdeling og efterbehandling.

10 En ren vejjet nikkelsigte (substrat) blev neddyppet i den homogene opløsning B (undtagen hvor andet er angivet) og blev derefter opvarmet i luft i en bunsenbrænder til den var rødglødende ($700-900^{\circ}\text{C}$). Dette blev gentaget flere gange, indtil der var dannet en visibelt tilfreds-
15 stillende film af metaloxiderne på nikkelsigten. Den oxidovertrukne nikkelsigte blev derefter opvarmet i en ovn i reducerende atmosfære af hydrogen ved en temperatur på mellem 300°C og 600°C som vist i tabel 1.

1.3 Elektrokemiske målinger.

20 Aktiviteten af 5 elektroder fremstillet som angivet i eksempel 1.2 ved forskellige efterbehandlings-temperaturer blev afprøvet galvanostatisk i en standardcelle med tre afdelinger. Nikkelsigten tjente som anode og en dynamisk hydrogenelektrode (DHE) eller en mættet
25 calomelelektrode (SCE) blev anvendt som referenceelektrode. Den anvendte elektrolyt var en 30% vægt/volumen vandig kaliumhydroxidopløsning uden nogen tilsætninger.

(a) Virkning af efterbehandlingstemperatur på aktivitet.

30 De opnåede katodepotentialer mod reversibel hydrogenelektrode (RHE), når der blev sendt en strøm på 1 Amp/cm^2 gennem ved 70°C , efter IR-korrektion, blev taget som mål for aktiviteten af elektroderne og resultaterne er anført i tabel 1 nedenfor.

TABEL 1

5	Elektrode nr	Efterbe- handlings- temperatur °C	Elektrode- potentiale mod RHE (mV)	Anvendt homogen opløsning	Atom % Mo i op- løsningen
	1	300	-172	B	30
	2	350	- 85	B	30
	3	400	- 76	B	30
10	4	500	- 80	A	30
	5	600	- 84	B	40

(b) Virkning af indhold af metal fra anden gruppe på aktivitet.

15 Ved en anden serie forsøg blev der fremstillet elektroder som i eksempel 1.2 ovenfor, idet indholdet af metal fra gruppe to nu blev varieret som vist i tabel 2 nedenfor. Aktiviteten af de resulterende elektroder blev
20 gennået ved den ovenfor angivne fremgangsmåde. Resulta-
terne er angivet i tabel 2 nedenfor.

TABEL 2

25 Efterbehandlingstemperatur - 500°C.

Strømtæthed - 1 Amp/cm²

	Elektrode nr.	Atom % molybdæn * i opløsning B an- vendt til overtrækning	Elektrodepotentiale mod RHE (mV)
30	6	6,2	-297
	7	9	-200
	8	11,8	- 80
	9	15	- 86
	10	20	- 90
35	11	30	- 83
	12	40	- 89

* Baseret på handelsmæssig ammoniummolybdat, tetrahydrat af analytisk renhed.

(c) Virkning af elektrokatalysatormængde på aktivitet.

5 Der blev fremstillet elektroder som i eksempel 1.2 ved anvendelse af ammoniakalsk opløsning af typen B af metalforbindelserne indeholdende 30 atom % molybdæn (baseret på handelsmæssig ammoniummolybdat, tetrahydrat af analytisk renhed), idet katalysatormængden på elektro-

10 derne blev varieret. Aktiviteten af disse elektroder blev også afprøvet ved anvendelse af den ovenfor omtalte fremgangsmåde. Resultaterne er anført i tabel 3 nedenfor.

Tabel 3.

15 Efterbehandlingstemperatur - 500°C.

Strømtæthed - 1 Amp/cm²

	Elektrode nr.	Katalysator-mængde mg/cm ²	Elektrodepotentiale mod RHE (mV)
	13	7,4	-135
20	14	15,7	-108
	15	18,9	- 82
	16	19,5	- 80
	17	27,4	- 80
	18	35,8	- 85
25	19	37	- 80
	20	49,5	- 89
	21	58,1	- 85
	22	78,7	- 76

(d) Virkning af strømtæthed på elektrodepotentiale (polarisationskurver).

30

Der blev fremstillet en elektrode ved anvendelse af opløsning A (indeholdende 40 atom % Mo) som beskrevet i eksempel 1.2 og potentialet blev målt (se eksempel 1.3) over et strømområde. Resultaterne er vist i fig. 1.

35 1.4 Elektrodestabilitet.

Stabiliteten af aktiviteten af elektroderne frem-

stillet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen blev afprøvet. Tre kriterier blev anvendt til påvisning af stabilitetsbevarelse

(i) Stabilitet med hensyn til ændret polaritet
5 (afprøvet ved vending af strømmen).

(ii) Stabilitet ved afbrudt kredsløb.

(iii) Stabilitet under kontinuerlig anvendelse i en forsøgscelle (langtidsforsøg).

De første to kriterier viser modstandsdygtighed
10 mod betingelser, der fremkommer ved tilfældig afbrydelse, og det tredje sandsynliggør, at ydelsen kan bevares i lang tid.

(a) En elektrode blev fremstillet som ovenfor ud fra en type B homogen opløsning indeholdende 30 atom %
15 molybdæn, og efter termisk sønderdeling blev der efterbehandlet i hydrogenatmosfære ved 500°C . Denne elektrode havde en katalysatormængde på $19,5 \text{ mg/cm}^2$. Det initiale elektrodepotentiale for denne elektrode var -76 mV mod RHE. Elektroden blev gjort til katode i en forsøgscelle
20 i to timer, i hvilken tid elektrodepotentialet forblev -76 mV mod RHE. Polariteten af forsøgscellen blev vendt i 30 minutter, således at elektroden blev anode. Polariteten blev derefter vendt igen, således elektroden blev katode. Efter 20 minutter som katode for anden gang ved
25 en strømtæthed på 1 Amp/cm^2 var dens elektrodepotentiale -70 mV mod RHE. Dette forsøg viste, at elektroden var modstandsdygtig mod polaritetsændring.

(b) En yderligere elektrode blev fremstillet ved anvendelse af en homogen opløsning af type B indeholdende
30 de 30 atom % molybdæn og en katalysatormængde på $37,5 \text{ mg/cm}^2$. Den blev termisk nedbrudt og efterbehandlet som ovenfor. Den resulterende elektrode havde et initialt elektrodepotentiale på -83 mV . Denne elektrode blev henstillet i afbrudt kredsløb i 30% vandig KOH-opløsning i
35 48 timer ved stuetemperatur, og derefter viste aktiviteten sig at være -85 mV . Den samme elektrode blev henstillet i afbrudt kredsløb i 30% KOH-opløsning i yderligere 24 timer ved 70°C . Efter dette tidsrum var akti-

viteten stadig -84 mV mod RHE.

Den samme elektrode blev derefter henstillet i luft i 20 timer. Efter dette tidsrum var dens elektrodepotentiale stadig -85 mV mod RHE.

5 Af disse forsøgsserier fremgår det, at der ikke var noget væsentligt aktivitetsstab på trods af de hårde betingelser, som elektroden blev underkastet.

(c) En yderligere elektrode blev fremstillet ud-
fra en homogen opløsning af type A, indeholdende 40
10 atom % molybdæn. Efter termisk nedbrydning og efterbe-
handling i en hydrogenatmosfære ved 500°C havde elek-
troden en katalysatormængde på 78,7 mg/cm². Elektroden
havde et initialt elektrodepotentiale på -76 mV mod RHE.
Elektroden blev derefter anvendt som katode i en konti-
15 nuerlig elektrylytisk proces, som varede over 600 timer
ved 1 Amp/cm² og en temperatur på 70°C. I hele dette
tidsrum forblev elektrodepotentialet mellem -70 og -80
mV mod RHE.

Det fremgår af resultaterne ovenfor, at der ved
20 den hidtil ukendte fremgangsmåde kan fremstilles mere
aktive og mere stabile elektroder end hidtil, og at den-
ne grad af aktivitet og stabilitet opnås uden hjælp af
nogen yderligere tilsætninger til elektrolytten.

25 Eksempel 2.

2.1 Fremstilling af homogene opløsninger eller suspen-
sioner.

(a) Nikkel-vanadin (NiV)

1,0 g ammoniumvanadat (NH₄VO₃) og 3,22 g nikkel-
30 nitrat (Ni(NO₃)₂·6H₂O) blev blandet med 30 ml 20% vægt/
volumen ammoniakopløsning, blandingen blev opvarmet, og
der blev tilsat yderligere 10 ml 35% vægt/volumen ammo-
niakopløsning til opløsning af reagenserne. 6 ml af den-
ne opløsning blev blandet med 1,94 ml af en opløsning
35 indeholdende 5 ml 3,4 molær nikkelnitratopløsning og
7 ml 35% vægt/volumen ammoniakopløsning. Den dannede
homogene opløsning indeholdt nikkel og vanadin i atom-
forholdet 75:25 (baseret på elementæranalyse).

(b) Jern-molybdæn (FeMo)

6 ml 1 molær ferrinitrat-opløsning ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) blev blandet med 4 ml af 1/7 molær ammoniummolybdatopløsning ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) og 2 ml destilleret vand.

- 5 Blandingen blev opvarmet ved 70°C indtil der blev dannet en gel. Denne gel indeholdt jern og molybdæn i atomforholdet 54:46 (baseret på elementær analyse).

(c) Kobolt-molybdæn (CoMo).

2 ml 1/7 molærammoniummolybdatopløsning

- 10 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ blev blandet med 4,8 ml 35% vægt/volumen ammoniakopløsning. 8 ml 1 molær koboltnitratopløsning ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) blev sat til denne opløsning, og blandingen blev rystet til opløsning af reagenserne. Den dannede homogene opløsning indeholdt kobolt og molybdæn i et atomforhold på ca. 80:20 (baseret på vægten af de anvendte reagenser).
- 15

(d) Mangan-molybdæn (MnMo)

1 ml 58% vægt/vægt manganonitratopløsning

($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$) blev sat til 1,67 g ammonium molybdat

- 20 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. 8 ml destilleret vand blev sat til denne blanding til dannelse af en homogen suspension indeholdende mangan og molybdæn i et atomforhold på ca. 80:20 (baseret på vægten af de anvendte reagenser).

(e) Nikkel-wolfram (NiW)

- 25 5 ml af en opløsning indeholdende 1,29 g vandfri nikkelchlorid (NiCl_2) opløst i 20 ml tør methanol blev blandet med 5 ml af en opløsning indeholdende 1,453 g wolframhexachlorid (WCl_6) opløst i 20 ml tør methanol. Den resulterende homogene opløsning indeholdt nikkel og wolfram i et atomforhold på ca. 73:27 (baseret på vægten af de anvendte reagenser).
- 30

2.2 Fremstilling af elektroderne.

- En vejjet 80 mesh nikkelsigte (1 x 1 cm) blev neddyppet i en homogen opløsning af de respektive metalsalte (anført i eksempel 2.1) og derefter opvarmet i en bunsenflamme til rødglødhede og henstillet til afkøling. Dette blev gentaget, indtil sigten var dækket med et passende overtræk. Elektroden blev opvarmet i 1 time i en hydro-
- 35

genatmosfære ved enten 400, 500, 600 eller 700°C. Den resulterende elektrode blev vejjet igen til bestemmelse af katalysatormængden.

NiW-elektroden blev fremstillet på samme måde som beskrevet ovenfor, bortset fra at der blev anvendt en sintret nikkelsigte som substrat for katalysatorovertrækket.

MnMo-elektroden blev fremstillet på samme måde som beskrevet ovenfor, bortset fra at den efter neddypning i den homogene suspension blev opvarmet i luft ved 300°C i fem minutter og ikke i en bunsenflamme til rødglødhede.

2.3 Elektrokemiske målinger.

Målingerne blev udført i 30% vægt/volumen kaliumhydroxidopløsning ved anvendelse af en celle med tre afdelinger. Aktiviteten af elektroden blev bestemt ved måling af dens potentiale mod en referenceelektrode, når en konstant strøm på 1 A blev sendt gennem cellen til opnåelse af en strømtæthed på 1A/cm² på elektroden. En mættet calomelelektrode (SCE) blev anvendt som referenceelektrode, og en nikkelsigte som modelektrode.

For at bestemme den sandsynlige stabilitet af elektroden ved langtids kontinuerlig elektrolyse, blev elektroden udsat for skiftende perioder med elektrolyse og afbrudt kredsløb, og aktiviteten af elektroden blev bestemt efter hver periode. Efter perioden med afbrudt kredsløb blev opløsningen elektrolyseret i 5 minutter, før aktiviteten blev målt.

Alle elektrodepotentialer blev IR-korrigerede ved anvendelse af afbrydelsesteknikken og er angivet i forhold til den reversible hydrogenelektrode (RHE). Alle forsøg blev udført ved 70°C, med mindre andet er angivet.

2.4 Resultater.

35 (a) Nikkel-vanadin.

Den optimale NiV-elektrode blev fremstillet ud fra en 75:25 homogen opløsning (som angivet i eksempel 2.1) og blev reduceret ved 400°C i en time. Den målte

aktivitet for denne elektrode er angivet i tabel 4.

(b) Jern-molybdæn.

Den optimale FeMo-elektrode blev fremstillet udfra en 54:46 homogen gel (som angivet i eksempel 2.1) og blev reduceret ved 600°C 1 time. Den målte aktivitet for denne elektrode er anført i tabel 5.

(c) Kobolt-molybdæn.

Den optimale CoMo-elektrode blev fremstillet udfra en 80:20 homogen opløsning (som anført i eksempel 2.1) og blev reduceret ved 400°C 1 time. Den målte aktivitet for denne elektrode er anført i tabel 6.

(d) Mangan-molybdæn.

En MnMo-elektrode blev fremstillet som beskrevet i eksempel 2.2 udfra en 80:20 homogen suspension og blev reduceret ved 500 °C i en time. Den målte aktivitet for denne elektrode er anført i tabel 7.

(e) Nikkel-wolfram.

En NiW-elektrode blev fremstillet udfra en 73:27 homogen opløsning (som beskrevet i eksempel 2.1) og blev reduceret ved 500 °C i 2,5 timer. Den målte aktivitet for denne elektrode er anført i tabel 8.

Eksempel 3.

Aktivitet af NiMo-elektrokatalysatorer reduceret under et partialtryk af hydrogen.

NiMo-katalyserede elektroder blev fremstillet udfra en homogen opløsning indeholdende nikkel og molybdæn i atomforholdet 60:40 (baseret på vægten af de anvendte reagenser). Elektroderne blev fremstillet ved neddypning/pyrolyse-fremgangsmåden beskrevet i eksempel 2.2 og reduceret under et partialtryk af hydrogen i 1 time ved 500°C. En elektrode reduceret under ren hydrogen i 1 time ved 500°C blev fremstillet som standard. Aktiviteten af elektroderne blev afprøvet på samme måde som beskrevet i eksempel 2.3.

3.1 Fremstilling af den homogene opløsning.

2,96 g nikketnitrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) og 1,17 g ammoniummolybdat ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) blev opløst i 10 ml destilleret vand. 4,4 ml 35% vægt/volumen ammoniakopløs-

ning blev sat til denne opløsning. Den resulterende homogene opløsning indeholdt nikkel og molybdæn i atomforholdet 60:40 (baseret på vægten af de anvendte reagenser).

5 3.2 Resultater.

Aktiviteten af tre elektroder reduceret under ren hydrogen eller en hydrogen/nitrogen-atmosfære blev afprøvet. Reduktionsparametrene er anført nedenfor:

Elektrode 1

10	Katalysatormængde	25 mg
	Reduktionstid	1 time
	Reduktionstemperatur	500°C
	Hydrogen-strømning	2,283 cm ³ /s
	Nitrogen-strømning	0,919 cm ³ /s
15	Hydrogen-partialtryk	71%

Aktiviteten af denne elektrode er anført i tabel 9.

Elektrode 2

	Katalysatormængde	25 mg
	Reduktionstid	1 time
20	Reduktionstemperatur	500°C
	Hydrogen-strømning	0,817 cm ³ /s
	Nitrogen-strømning	2,450 cm ³ /s
	Hydrogen-partialtryk	25%

Aktiviteten af denne elektrode er anført i tabel 10.

25 Elektrode 3

	Katalysatormængde	36 mg
	Reduktionstid	1 time
	Reduktionstemperatur	500°C
	Hydrogen-strømning	3,45 cm ³ /s
30	Nitrogen-strømning	0,0
	Hydrogen-partialtryk	100%

Aktiviteten af denne elektrode er anført i tabel 11, og anvendes som standard ved forsøget.

35

Eksempel 4

Aktivitet af en NiMo-elektrokatalysator ved langtids elektrolyse i et saltvand/alkalimetahydroxid-miljø.

Hydrogenaktiviteten af en NiMo-elektrode blev

fulgt i 1000 timer i et saltvand/alkalimetahydroxid-miljø. Elektrodemiljøet blev fastlagt til at kunne simulere arbejdsmiljøet for katoder, som anvendes i chlor/alkali-industrien.

5 4.1 Elektrodefremstilling.

NiMo-elektroden blev fremstillet på en 1 x 1 cm 30 mesh nikkelsigte ved anvendelse af den i eksempel 3.1 beskrevne homogene opløsning og den i eksempel 2.2 beskrevne fremgangsmåde.

10 4.2 Elektrokemiske målinger.

De elektrokemiske målinger blev udført ved anvendelse af en celle med tre afdelinger med cirkulerende elektrolyt. Tilførselsstrømmen til cellen indeholdt 12% vægt/volumen natriumchlorid og 10% vægt/volumen natriumhydroxid-opløsning, og strømmen blev indstillet til at holde ~~natriumhydroxid-indholdet~~ i katolytten på 15% vægt/volumen. 20% vægt/volumen natriumhydroxidopløsning blev anvendt som anolyt, som blev adskilt fra katolytten med en "Nafion" [®]-kationbyttermembran. Den anvendte anode havde et aktivt overtræk, således at der opnåedes en passende total cellespænding.

En konstant strøm på 300 mA blev sendt gennem cellen, og forsøget blev udført ved 70°C. Aktiviteten af katoden blev målt mod en mættet calomelelektrode (SCE). Alle elektrodepotentialer blev IR-korrigeret ved anvendelse af afbrydelsesteknikken, og er angivet i forhold til den reversible hydrogenelektrode (RHE).

4.3 Resultater.

Det fremgår af resultaterne, at efter begyndelsestabt forbliver elektrodeaktiviteten stabil på 100 ± 10 mV mod RHE i mere end 1000 timer i et saltvand/alkalimetahydroxid-miljø. Elektroden kan derfor betragtes som aktiv og stabil i alkalimetahydroxid/saltvand-miljøet (se fig. 2).

Eksempel 5

Aktivitet af NiMo-elektrokatalysatorer fremstillet ved smeltesprøjtning med en blanding af pulveriserede nikkel- og molybdæn-oxider.

5 Elektrokatalysatorer blev fremstillet ved flamme- eller plasma-sprøjtning med en blanding af nikkeloxid (NiO) og Molybdæntrioxid (MoO_3) på et sandblæst substrat af blødt stål. Efter sprøjtning blev elektroderne reduceret i 1 time i en atmosfære af hydrogen ved 500°C .

10 Aktiviteten af elektroderne blev bestemt på sædvanlig måde, og ydelsen af flamme-sprøjtede elektroder blev sammenlignet med ydelsen af plasma-sprøjtede elektroder.

5.1 Fremstilling af elektroder.

(a) Flamme-sprøjtning.

15 En blanding af nikkeloxid (NiO) og Molybdæntrioxid (MoO_3) (med et nikkel:molybdæn-atomforhold på 50:50 baseret på vægten af de anvendte reagenser) med en partikelstørrelse på ca. 50 mikron blev sprøjtet på en sandblæst plade af blødt stål i en oxygen-acetylen flamme.

20 Substratet blev kun overtrukket på en side.

Det overtrukne substrat blev opdelt i elektroder med et geometrisk overtrukket overfladeareal på 2 cm^2 .

Elektroderne blev reduceret i en hydrogenatmosfære i 1 time ved 500°C . Områder med uovertrukket substrat blev afskærmet med PTFE.

25

(b) Plasma-sprøjtning.

En blanding af nikkeloxid (NiO) og molybdæntrioxid (MoO_3) (med et nikkel:molybdæn-atomforhold på 60:40, baseret på vægtes af de anvendte reagenser) med
30 en partikkelstørrelse på ca. 50 mikron blev plasma-sprøjtet på en sandblæst plade af blødt stål. Substratet blev kun overtrukket på en side.

Det overtrukne substrat blev opdelt i elektroder med et geometrisk overtrukket overfladeareal på 2 cm^2 .

35 Elektroderne blev reduceret i hydrogenatmosfære i 1 time ved 500°C . Områder med uovertrukket substrat blev afskærmet med PTFE.

5.2 Elektrokemiske målinger.

De elektrokemiske målinger blev udført på samme måde som beskrevet i eksempel 2.3. Alle elektrodepotentialer blev IR-korrigeret ved anvendelse af afbrydelsesteknikken og er angivet i forhold til den reversible hydrogenelektrode (RHE). Alle forsøg blev udført ved 70°C, med mindre andet er anført.

5.3 Resultater.

(a) Aktiviteten af den flamme-sprøjtede elektrode er anført i tabel 12.

(b) Aktiviteten af den plasma-sprøjtede elektrode er anført i tabel 13.

20

Tabel 4

Elektrode: NiV reduceret ved 400°C

Katalysatormængde: 26 mg

	Drift	Potentiale mod RHE/(mV)
5	Elektrolyse i 5 minutter	-114
	Yderligere elektrolyse i 1 time	-119
	Yderligere elektrolyse i 4 timer	-122
	Afbrudt kredsløb ved stuetemperatur i 66 timer	-119
10	Yderligere elektrolyse i 4 timer	-127
	Afbrudt kredsløb i 17 timer	-127
	Yderligere elektrolyse i 3 timer	-137

Tabel 5

Elektrode: FeMo reduceret ved 600°C

15 Katalysatormængde: 17 mg

	Drift	Potentiale mod RHE/(mV)
	Elektrolyse i 5 minutter	-175
	Yderligere elektrolyse i 1,5 timer	-181
	Afbrudt kredsløb i 17 timer	-174
20	Yderligere elektrolyse i 2 timer	-193

Tabel 6

Elektrode: CoMo reduceret ved 400°C

Katalysatormængde: 24,5 mg

	Drift	Potentiale mod RHE/(mV)
25	Elektrolyse i 5 minutter	- 99
	Yderligere elektrolyse i 6,5 timer	-122
	Afbrudt kredsløb i 17 timer	-135
	Yderligere elektrolyse i 7 timer	-159

21

Tabel 7

Elektrode: MnMo reduceret ved 500°C

Katalysatormængde: 76 mg

Drift	Potentiale mod RHE/(mV)
5 Elektrolyse i 5 minutter	-245
Yderligere elektrolyse i 30 minutter	-183
Yderligere elektrolyse i 18 timer	-195
Afbrudt kredsløb i 8 timer	-210

Tabel 8

10 Elektrode: NiW reduceret ved 500°C

Katalysatormængde: 15,2 mg

Drift	Potentiale mod RHE/(mV)
Elektrolyse i 5 minutter	-121
Yderligere elektrolyse i 3 timer	-134
15 Afbrudt kredsløb i 19 timer	-134

Tabel 9

Elektrode: NiMo reduceret under 71% H₂ atm

Katalysatormængde: 25 mg

Drift	Potentiale mod RHE/(mV)
20 Elektrolyse i 5 minutter	- 99
Yderligere elektrolyse i 24 timer	-102
Yderligere elektrolyse i 24 timer	- 98
Afbrudt kredsløb i 17 timer	-108
Yderligere elektrolyse i 7 timer	-109
25 Afbrudt kredsløb i 17 timer	-114
Yderligere elektrolyse i 7 timer	-121
Afbrudt kredsløb ved stuetemperatur i 66 timer	-124
Yderligere elektrolyse i 6 timer	-136

Tabel 10

Elektrode: NiMo reduceret under 25% H₂ atm

Katalysatormængde: 25 mg

Drift	Potentiale mod RHE/(mV)
5 Elektrolyse i 5 minutter	- 91
Yderligere elektrolyse i 6 timer	- 93
Yderligere elektrolyse i 24 timer	- 95
Afbrudt kredsløb i 17 timer	-105
Yderligere elektrolyse i 7 timer	-108
10 Afbrudt kredsløb i 17 timer	-110
Yderligere elektrolyse i 7 timer	-112
Afbrudt kredsløb ved stuetemperatur i 66 timer	-123
Yderligere elektrolyse i 6 timer	-129
15 Afbrudt kredsløb i 18 timer	-141

Tabel 11

Elektrode: NiMo reduceret under 100% H₂ atm

Katalysatormængde: 36 mg

Drift	Potentiale mod RHE/(mV)
20 Elektrolyse i 5 minutter	- 94
Yderligere elektrolyse i 25 timer	-105
Yderligere elektrolyse i 24 timer	-106
Yderligere elektrolyse i 24 timer	-103
Afbrudt kredsløb ved stuetemperatur i 3 dage	-121
Yderligere elektrolyse i 4 timer	-123
Afbrudt kredsløb ved stuetemperatur i 9 dage	-124

Tabel 12

Elektrode: NiMo^x flammesprøjtet

	Drift	Potentiale mod RHE/(mV)
	Elektrolyse i 20 minutter	- 78
5	Yderligere elektrolyse i 22 timer	- 91
	Yderligere elektrolyse i 31 timer	- 95
	Afbrudt kredsløb i 17 timer	-110
	Yderligere elektrolyse i 7 timer	-110
	Afbrudt kredsløb i 17 timer	-116
10	Yderligere elektrolyse i 7 timer	-118
	Afbrudt kredsløb ved stuetemperatur i 66 timer	-143

- ^x Katalysatormængde blev ikke bestemt på grund af den metode, som blev anvendt til overtrækning; tykkelsen af overtrækket på elektroden var mindre end 25 Thou.

Tabel 13

Elektrode: NiMo^x plasmasprøjtet

	Drift	Potentiale mod RHE/(mV)
	Elektrolyse i 5 minutter	-136
20	Yderligere elektrolyse i 40 minutter	-104
	Yderligere elektrolyse i 6 timer	-125
	Afbrudt kredsløb ved stuetemperatur i 68 timer	-164
	Yderligere elektrolyse i 3 timer	-167

- ^x Katalysatormængde blev ikke bestemt på grund af den metode, som blev anvendt til overtrækning; tykkelsen af overtrækket på elektroden var mindre end 25 Thou.

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde til fremstilling af metalelektroder, på hvilke der er aflejret elektrokatalysatorer, k e n d e t e g n e t ved, at man behandler et metal-elektrodesubstrat, således at substratoverfladen overtrækkes med en homogen blanding omfattende forbindelser af (i) mindst ét metal udvalgt blandt jern, kobolt, nikkel og mangan og (ii) mindst ét andet metal udvalgt blandt molybdæn, wolfram og vanadin, hvilke forbindelser alle er i stand til termisk at sønderdeles til det tilsvarende metaloxid, at man termisk sønderdeler metalforbindelserne på substratet til de tilsvarende oxider eller blandede oxider, eller således at substratoverfladen overtrækkes direkte med oxider af i det mindste ét metal valgt blandt jern, kobolt, nikkel og mangan og af i det mindste et andet metal valgt blandt molybdæn, wolfram og vanadin, og at man efterbehandler det oxidovertrukne substrat i en reducerende atmosfære ved forhøjet temperatur.

2. Fremgangsmåde til fremstilling af metalelektroder ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man behandler et metal-elektrodesubstrat, således at substratoverfladen overtrækkes med en homogen blanding omfattende en nikkelforbindelse og en molybdænforbindelse, som begge er i stand til termisk at sønderdeles til de tilsvarende oxider, at man termisk sønderdeler metalforbindelserne på substratoverfladen til de tilsvarende oxider eller blandede oxider, og at man efterbehandler det oxidovertrukne substrat i en reducerende atmosfære ved forhøjet temperatur.

3. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af de forudgående krav, k e n d e t e g n e t ved, at metal-elektrodesubstratet, på hvilket der påføres overtræk, udvalges blandt nikkel, jern, kobber, titan og legeringer deraf og andre metalliske stoffer overtrukket dermed.

4. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at den homo-

gene blanding omfattende metalforbindelserne er væskeformig og består af en opløsning af metalforbindelserne i et vandigt opløsningsmiddel.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 4, k e n d e t e g -
5 n e t ved, at den vandige opløsning indeholder ammoniak til opretholdelse af opløsningens homogenitet.

6. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at den
homogene blanding påføres substratoverfladen ved neddypp-
10 ning, sprøjtning, påbørstning eller overtrækning.

7. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at den overtrukne substratoverflade opvarmes til en temperatur mellem 250 og 1200°C til sønderdeling af metalforbindel-
15 serne til de tilsvarende oxider.

8. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af de foregående krav 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at den homogene blanding omfattende metalforbindelserne består af en inderlig blanding af de respektive faste metalforbindelser i findelt tilstand eller en fast opløsning deraf.
20

9. Fremgangsmåde ifølge krav 8, k e n d e t e g n e t ved, at hver af metalforbindelserne er de respektive metaloxider.

25 10. Fremgangsmåde ifølge krav 8 eller 9, k e n d e t e g n e t ved, at overtrukket påføres ved en smeltesprøjtningsteknik valgt blandt flammesprøjtning og plasmaspøjtning.

11. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af de forudgående krav, k e n d e t e g n e t ved, at substratoverfladen overtrukket med metaloxid efterbehandles ved opvarmning i en hydrogenatmosfære ved en temperatur på mellem 250 og 700°C.
30

FIG.1



