

NORGE



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

Utlegningsskrift nr. 115707

Int. Cl. H 01 m 27/00
B 01 k

Kl. 21 b-14/01
12 h-2

Patentsøknad nr. 153 626 Inngitt 11. juni 1964

Søknaden alment tilgjengelig fra 1. juli 1968

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 18. nov. 1968

Prioritet begjært fra: 12/6- og 16/12-63, Frankrike,
nr. 937 879 og 957 278

Compagnie Générale d'Electricité, 54, rue la Boetie, Paris 8e, Frankrike.

Oppfinner: Paul Biro, 17, avenue de Saxe, Paris 17, Frankrike.

Fullmektig: Siv.ing. Karsten B. Halvorsen.

Fremgangsmåte for fremstilling av en gassdiffunderende elektrode, særlig for elektrokjemiske generatorer.

Foreliggende oppfinnelse angår fremgangsmåte for fremstilling av en gassdiffunderende elektrode, særlig for elektrokjemiske generatorer.

Prinsippet er kjent for gassdiffusjonselektroder som, sammen med en annen elektrode i en passende elektrolytt kan danne et element for økonomisk fremstilling av elektrisk energi ut fra en brennbar gass, f. eks. hydrogen, og en forbrenningsgass, f. eks. oksygen.

Disse elektroder er porøse slik at de ved hjelp av gassen, ved et bestemt trykk kan sette opp en likevekt mot kapillarkreftene i elektrolytten og derved danne en anordning med flere faser, inne i selve elektroden. Dette berøringsområde utgjør setet for den elektrokjemiske reaksjon. Disse elektroder bør tilfredsstille forskjellige betingelser hvorav de vesentlige er følgende:

a) de må ha en høy elektronledningsevne,

- b) de må være egnet til i sin masse å opprette en berøring mellom de tre faser: elektrolytt — elektrode og reaktiv gass,
- c) de må ha en tilstrekkelig mekanisk styrke,
- d) de må motstå korrosjon fra det miljø som omgir cellen,
- e) de må være ufølsomme overfor forurensninger i de forskjellige faser som er tilstede,
- f) de må kunne avgi en høy strømstyrke uten særlig polarisering,
- g) de må kunne virke kontinuerlig i meget lang tid,
- h) de må inneholde ett eller flere stoff som virker katalyserende på den reaksjon som tilstrebes.

For å oppnå en vesentlig ytelse er de elektroder som brukes i sin alminnelighet spesielle for de gasser som avgir energi til dem. Følgen er at de ofte, under drift, undergår endringer, spesielt forgiftninger på grunn av elementer

som kommer fra elektroden med motsatt fortegn.

Disse ulemper kan delvis overvinnes ved å bruke elektroder av platina som uten forskjell danner elektroder for oksyderende eller reduserende gass. Virkningen av disse elektroder er imidlertid ujevn og avtar med tiden.

Det er også kjent fra visse østerrikske patenter å anvende elektroder som inneholder et Raney-metall. I det østerrikske patent nr. 207 429, består elektroden av et elektronisk ledende bæreskjelett av f. eks. sølv, nikkelstål eller grafitt som tjener som bærer og hvori det er innhyllet skjelett-korn som er dannet av Raney-sølv eller som inneholder Raney-sølv i en mengde på 1—80 vektprosent Raney-sølv pr. 99—20 vektprosent bæreskjelett-material. I det østerrikske patent nr. 207 430, er oksygenelektroden en DSK-katalysatorelektrode som inneholder 5—80 pst. Raney-sølv, innhyllet i overflaten på et bæreskjelett som er dannet av 95—20 pst. nikkelkarbonyl og/eller molekylært sølv. Hydrogenelektroden er en DSK-katalysatorelektrode som inneholder 10—80 vektprosent Raney-nikkel-pulver i et bæreskjelett som er dannet av 90—20 vektprosent nikkelkarbonyl og/eller jernkarbonyl. I henhold til det østerrikske patent nr. 210 930, brukes det for utskillelse og oppløsning av oksygenet, en elektrode som foruten Raney-sølv også inneholder Raney-nikkel som er inkorporert i et bæresystem av nikkelkarbonyl, idet tilsammen 10—80 vektprosent av det samlede innhold av Raney-metall og fortrinnsvis 10—30 vektprosent herav utgjøres av Raney-nikkel, mens Raney-metallet utgjør 80—20 pst. av den hele materialmengde, og 20—80 pst. utgjøres av material i bæreskjelettet.

I og med at disse elektroder inneholder et Raney-metall må de, etter sintring, underkastes en våt behandling, særlig en elektrokjemisk oppløsning av den elektronegative Raney-legerings-forbindelse i en sur eller alkalisk oppløsning. Dette er en ømtålig prosess, som det er meget vanskelig å styre og som betyr et ikke uvesentlig tidsforbruk.

Et av de vesentlige trekk ved foreliggende elektrode ligger i den omstendighet at den blir fremstilt tørt og ikke etter fremstillingen, krever noen behandling med en sur eller alkalisk oppløsning.

Følgen herav er en betraktelig besparelse, både når det gjelder håndtering og omkostninger. Under den våte behandling, som er angitt i de tre østerrikske patenter, blir det dessuten tilbake spor av de oppløste bestanddeler i elektroden, og disse vil etter hvert oksyderes og derved nedsette ytelsen av elektroden på grunn av at porene blir tilstoppet.

En slik ulempe foreligger ikke ved elektroden i henhold til oppfinnelsen.

De foreliggende elektroder har således en oppbygning som er forskjellig fra oppbygningen av elektrodene i henhold til østerrikske patenter, idet de ikke inneholder Raney-metall. Dessuten er fremgangsmåten for fremstillingen anderledes, da det ikke er nødvendig å foreta noen behandling med en sur eller alkalisk oppløsning.

Hertil kommer at mulighetene for bruken

av den foreliggende elektrode og av de østerrikske elektroder er helt forskjellige. De østerrikske elektroder må således alltid tilføres den samme gass eller gjendanne den samme gass. Eksempelvis er det ikke mulig å invertse dem i brennstoffcellen, dvs. tilføre hydrogenelektroden oksygen og omvendt. I motsetning hertil kan foreliggende elektrode like godt danne hydrogenelektroden som oksygenelektroden. Den beholder sine katalytiske egenskaper like godt enten den brukes som hydrogenelektrode eller som oksygenelektrode.

En elektrode som har virket som hydrogen-elektrode kan således brukes som oksygenelektrode og omvendt ved helt enkelt å skifte om mellom de gasser som føres til elektroden.

Denne egenskap gir forøvrig en sikkerhet for virkningen i tilfelle av uhell eller ulykke, en sikkerhet som de østerrikske elektroder ikke har. Hvis således ved et uhell, oksygen kommer i berøring med hydrogenelektroden, vil denne elektrode ikke ødelegges og gjenopptar sitt potensial overfor det gassformede hydrogen. Det er selvfølgelig ikke nødvendig å regenerere elektrodene etter et slikt uhell, idet regenereringen foregår automatisk på grunn av selve arten av elektroden og dens reversible karakter.

Fra det tyske patent nr. 1 137 779 er det dessuten kjent en fremgangsmåte for aktivisering av oksygenelektroder som inneholder sølv som aktiv katalytisk bestanddel, og det særegne består her i at elektrodene blir behandlet med en alkalicyanatoppløsning som eventuelt inneholder oksyderingsmidler.

Foreliggende oppfinnelse går ut på en fremgangsmåte for fremstilling av en elektrode for elektrokjemisk generator med egenskaper som er overlegne overfor de som hittil er kjent, på grunnlag av en blanding av nikkel og en oksygenholdig sølvforbindelse, og det særegne ved fremgangsmåten består i det vesentlige i at i et første trinn blir nikkel som f. eks. er oppnådd ved spalting av nikkelkarbonyl, nikkelformiat eller nikkelkarbonat, blandet med en oksygenholdig sølvforbindelse, i et mengdeforhold på ca. 95—15 vektprosent nikkel og ca. 5—85 vektprosent oksygenholdig sølv, fortrinnsvis 50 pst. av hvert, sintret i en nøytral atmosfære og, i et annet trinn, blir blandingen sintret i en reduserende atmosfære, idet begge sintringer utføres ved en temperatur mellom 250 og 500°C, fortrinnsvis ved ca. 370°C.

Under normale forhold, vil en slik elektrode virke som reversibel elektrode for reaksjonen $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons H_2O$, dvs. den tillater uten forskjell reaksjonen å utvikle seg uavhengig av de prosentvise innhold av hydrogen og oksygen som er tilstede.

En slik elektrode kan brukes i en forbrenningscelle like godt som positiv og som negativ elektrode hvorved det oppnås den fordel at en av elektrodene ikke kan påvirke den annen. Forskjellen mellom elektrodene består bare i arten av den gass som avgir energi til dem. Når det gjelder hydrogen og oksygen, blir potensialet på hydrogenelektroden bare oppnådd ved til-

stedeværelsen av gassformet hydrogen og potensialet på oksygenelektroden blir bare oppnådd ved tilstedeværelsen av gassformet oksygen. Disse gasser kan helt enkelt være handelshydrogen og -oksygen.

Under den første sintring under nøytral atmosfære, blir den største del av sølv-oksygenforbindelsen, f. eks. sølvoksyd eller sølvkarbonat spaltet og en del av det oksygen som der ved frigjøres blir bundet av det nikkel som frigjøres ved spaltingen av nikkelforbindelsen.

Under den annen sintring under reduserende atmosfære, f. eks. hydrogen, blir det nikkeloksyd som er dannet, redusert til nikkelmetall, som særlig har en overflatetilstand som er forskjellig fra tilstanden for det innrinnelige nikkel og det sølvoksyd som er tilbake blir redusert.

Eventuelt kan de to sintringer adskilles ved en avkjølingsperiode.

I en utførelsesform for oppfinnelsen foretas følgende behandling:

Det fremstilles en pulverblanding som inneholder omtrent like mengder av oksygen-sølvforbindelse, f. eks. sølvoksyd og nikkel som f. eks. kommer fra nikkelkarbonyl eller nikkelformiat eller nikkelkarbonat. Deretter føres denne blanding inn i et blandeapparat og homogeniseres i fuktig miljø, spesielt i benzenmiljø i løpet av noen timer. Når blandingen er blitt godt homogen, tørken den i luft eller under vakuum.

Blandingens blir deretter trykket sammen ved hjelp av f. eks. en hydraulisk presse med en sammentrykingsgrad mellom 100 og 4000 kg/cm², fortrinnsvis ca. 1500 kg/cm². For å spalte sølvoksydet oppvarmes den sammentrykkede elektrode i en nøytral atmosfære som f. eks. utgjøres av argon, ved en temperatur mellom 250 og 500°C, fortrinnsvis henimot 370°C. Oppvarmingstiden er noen timer. For å sikre en god spalting av sølvoksydet, gjennomføres temperaturstigningen langsomt. Det kan f. eks. brukes en stigning av størrelsesordenen 100 til 150°C pr. time.

Etter dette trinn underkastes elektroden en annen sintring i en reduserende atmosfære, f. eks. hydrogen, ved en temperatur mellom 250°C og 500°C, fortrinnsvis henimot 370°C, idet hensikten med denne annen sintring i en reduserende atmosfære spesielt er å oppnå reduksjon av sølvoksydet, og redusere det nikkeloksyd som er dannet under den første sintring og å sikre en god mekanisk fasthet for elektroden.

Som eksempel skal det nå beskrives to eksempler på hvorledes elektroden i henhold til oppfinnelsen kan fremstilles.

Eksempel 1.

600 g nikkel i form av karbonyl og 300 g findelt sølvoksyd blir blandet i nærvær av 1250 cm³ benzen i løpet av 3 timer i et passende apparat.

Etter dekantering tørres blandingen i luft i en svak strøm. 6,5 g av denne blanding tilføres til en tablett i en trykkmatriks med en diameter på 30 mm, ved hjelp av en hydraulisk presse med et trykk på 300 kg/cm². Tabletten sintres i en argonstrøm på 2 l/min. med en tem-

peraturstigning i løpet av 2½ time til 370°C. Denne temperatur opprettholdes i 2 timer. Det foretas avkjøling under argonatmosfære. Deretter foretas en annen sintring under hydrogen ved samme temperatur som tidligere.

Eksempel 2.

Det fremstilles en intim blanding ved hjelp av et mekanisk rørapparat i nærvær av 300 cm³ benzen av 60 g nikkel i form av formiat og 120 g sølvoksyd. Etter 5 timers omrøring ble blandingen tørket til pulver under vakuum. 17 g av denne blanding gir en elektrode med en diameter på 50 mm oppnådd ved sammentrykning under 1500 kg/cm² ved hjelp av en hydraulisk presse. Denne elektrode ble sintret og til slutt gjort fast på samme måte som i eksempel 1.

En slik elektrode kan ved romtemperatur gi en høy strømstyrke ved svak polarisering.

Elektroden kan f. eks. finne anvendelse ved fremstilling av elektrokjemiske generatorer. Slike generatorer blir brukt for direkte omdannelse av kjemisk energi til elektrisk energi. I foreliggende tilfelle er de karakterisert ved den omstendighet at de positive elektroder og/eller de negative elektroder utgjøres av elektroder i henhold til oppfinnelsen.

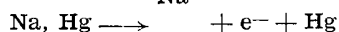
De kan også med fordel brukes i en elektrolytisk anordning hvis formål er å frigjøre en eller flere gasser fra elektrolytten i egenskap av elektroder som frigjør gass.

Som rent eksempel kan nevnes bruken av en elektrode fremstilt i henhold til oppfinnelsen, som elektrode for frigjøring av hydrogen i en vannelektrolysecelle, idet den elektrode som frigjør oksygen i dette tilfelle eventuelt kan være en lignende elektrode idet den spenningsforskjell som påtrykkes mellom de to elektroder selvsagt er høyere enn spaltingsspenningen for vann.

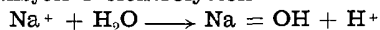
Et annet eksempel består i bruken av elektroden som elektrode for frigjøring av hydrogen i en celle for spalting av et amalgam, f. eks. kvikksølvnatriumamalgam, hvor den annen elektrode i cellen utgjøres av selve amalgamet.

Reaksjonsforløpet i en slik celle er:

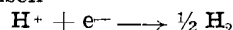
- a) Reaksjon i høyde med den elektrode som utgjøres av amalgamet



- b) Reaksjon i elektrolytten



- c) Reaksjon på elektroden i henhold til oppfinnelsen



En elektrode fremstilt i henhold til oppfinnelsen kan også med fordel brukes som elektrode for oksygendiffusjon i celler for spalting av kvikksølvnatriumamalgam for gjenvinning av den elektriske strøm ved den alminnelige fremstillingsmåte for soda, som består i å angripe amalgamet med vann.

På grunn av den katalytiske virkning som utøves av en slik elektrode, er de elektrokjemiske reaksjoner som finner sted i høyde med elektroden meget nær reversible.

Følgen er at bruken av elektroden som elektrode for frigjøring av gass gjør det mulig å

nedsette betraktelig overspenningen for gassen og særlig for hydrogenet på denne elektrode.

Elektroden kan også med fordel brukes som hjelpeelektrode, for anvisning av ladningsslutt og samtidig som sikkerhetsanordning mot for stor økning av gasstrykket, i en tett alkalisk akkumulator

Patentkrav:

1. Fremgangsmåte for fremstilling av en gassdiffunderende elektrode, særlig for elektrokjemiske generatorer, fra en blanding av nikkel og oksygenholdig sølvforbindelse, karakterisert ved at i et første trinn blir nikkel, som f. eks. er oppnådd ved spalting av nikkelkarbonyl, nikkelformiat eller nikkelkarbonat, blandet med en oksygenholdig sølvforbindelse, i et mengdeforhold på 95—15 vektprosent nikkel og 5—85 vektprosent oksygenholdig sølv, fortrinnsvis 50 pst. av hvert, sintret i en nøytral atmosfære og, i et annet trinn, blir blandingen sintret i en reduserende atmosfære, idet begge sintringer utføres ved en temperatur mellom 250 og 500°C, fortrinnsvis ved ca. 370°C.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, karakterisert ved at den oksygenholdige forbindelse er sølvoksyd.

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, karakterisert ved at det mellom de to sintringer foretas en avkjøling.

4. Fremgangsmåte som angitt i krav 1—3, karakterisert ved at nikkelet og den oksygenholdige forbindelse blandes intimt i en fuktig atmosfære, at blandingen tørkes i luft eller vakuum, at den tørkede blanding presses sammen under et trykk på 10—4000 kg/cm², at den første sintring av den sammentrykkete blanding gjennomføres i løpet av flere timer, med en langsam økning i temperatur for derved å oppnå riktig spalting av den oksygenholdige forbindelse, mens den annen sintring gjennomføres for å fullføre reduseringen av sølvoksydet, for å redusere det nikkeloksyd som er dannet under den første sintring og for å gi elektroden mekanisk styrke.

5. Fremgangsmåte som angitt i krav 4, karakterisert ved at det trykk som brukes er 1500 kg/cm² og den temperatur som brukes under begge sintringer er 370°C.

Anførte publikasjoner:

Fransk patent nr. 1 261 793, 1 263 003.

Tysk utl. skrift nr. 1 137 779.

Østerriksk patent nr. 207 429, 207 430, 210 930.