



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102770587 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 15

(21) 申请号 201180010108. 3

(22) 申请日 2011. 02. 17

(30) 优先权数据

2010-032578 2010. 02. 17 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 08. 17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2011/053418 2011. 02. 17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/102431 JA 2011. 08. 25

(73) 专利权人 培尔梅烈克电极股份有限公司

地址 日本神奈川县

(72) 发明人 石丸早苗

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 林毅斌 李炳爱

(51) Int. Cl.

C25B 11/04(2006. 01)

(56) 对比文件

JP 平 3-44154 B2, 1991. 07. 05,

US 4394231 A, 1983. 07. 19,

JP 昭 61-217591 A, 1986. 09. 27,

JP 昭 60-26682 A, 1985. 02. 09,

CN 1265432 A, 2000. 09. 06,

CN 1763252 A, 2006. 04. 26,

CN 86107530 A, 1987. 05. 27,

审查员 胡晓珊

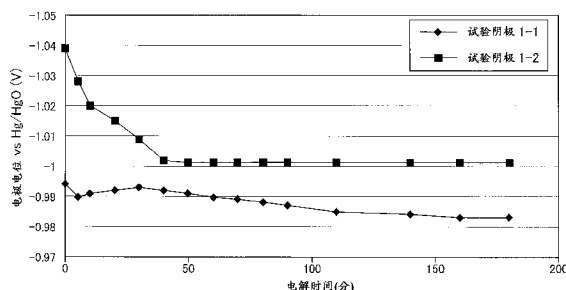
权利要求书1页 说明书12页 附图5页

(54) 发明名称

电极基质和使用该电极基质的水溶液电解用
阴极以及它们的制备方法

(57) 摘要

本发明的水溶液电解用阴极含有具有镍表面的导电性基质,在上述导电性基质表面形成的含有金属镍、镍氧化物和碳原子的混合层,在上述混合层表面形成的电极催化剂层;上述电极催化剂层由含有铂族金属或铂族金属化合物的层构成。本发明的水溶液电解用阴极适合碱金属卤化物水溶液的电解等。



1. 水溶液电解用阴极, 其特征在于, 具备含有镍表面的导电性基质, 在上述导电性基质表面形成的含有金属镍、镍氧化物和碳原子的混合层, 和在上述混合层表面形成的含有铂族金属或铂族金属化合物的电极催化剂层。
2. 权利要求 1 的水溶液电解用阴极, 其中, 上述电极催化剂层进一步含有镧系元素化合物。
3. 权利要求 2 的水溶液电解用阴极, 其中, 上述电极催化剂层通过将含有硝酸钨和醋酸镧的电极催化剂层形成液在含氧气氛中于 400℃ ~600℃ 进行热分解来形成。
4. 权利要求 3 的水溶液电解用阴极, 其中, 上述电极催化剂层形成液进一步含有铂化合物。
5. 权利要求 2 的水溶液电解用阴极, 其特征在于, 上述电极催化剂层含有氧化铈和铂。
6. 水溶液电解用阴极的制备方法, 其特征在于, 在具有镍表面的导电性基质表面涂布含有镍原子、碳原子、氧原子、氢原子的镍化合物, 在含氧气氛中于 250℃ ~600℃ 进行热分解, 从而形成含有金属镍、镍氧化物和碳原子的混合层来制备电极基质, 在上述电极基质的混合层表面涂布含有铂族金属化合物的电极催化剂层形成液, 在含氧气氛中进行热分解, 从而形成电极催化剂层。
7. 权利要求 6 的水溶液电解用阴极的制备方法, 其中, 上述镍化合物为甲酸镍、醋酸镍中的任一种。
8. 权利要求 6 或 7 的水溶液电解用阴极的制备方法, 其中, 上述电极催化剂层形成液含有硝酸钨和醋酸镧, 在将所述电极催化剂层形成液涂布于电极基质的混合层表面后, 在含氧气氛中于 400℃ ~600℃ 进行热分解, 从而形成电极催化剂层。
9. 权利要求 8 的水溶液电解用阴极的制备方法, 其中, 上述电极催化剂形成液进一步含有铂化合物。
10. 权利要求 6 或 7 的水溶液电解用阴极的制备方法, 其中, 上述电极催化剂层形成液进一步含有硝酸铈。

电极基质和使用该电极基质的水溶液电解用阴极以及它们的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及在水溶液的电解用电极中使用的电极基质。此外,本发明涉及在上述电极基质上形成电极催化剂层而适合作为碱金属卤化物水溶液的电解用阴极的水溶液电解用阴极及其制备方法。

背景技术

[0002] 在消耗大量电力的电解工业中,从降低电功率消耗率、作为地球温室化对策的削减二氧化碳排放量的观点出发,削减制备所需要的能量成为更大的课题。为削减电解所需要的能量,特别是要推进电极、离子交换膜、电解池等的改良。

[0003] 作为水溶液电解中使用的水溶液电解用阴极,通过在镍等基质上形成含有铂族金属或金属氧化物的电极催化剂层,或含有镧等稀土类金属或其化合物等和铂族金属等的电极催化剂层,提出氢超电势低、寿命长的水溶液电解用阴极。

[0004] 这些水溶液电解用阴极具有以下特征:氢超电势低,与以往在表面析出粒子状物质的电极催化剂层表面相比平滑,即使与离子交换膜粘附而进行电解时也可防止因与离子交换膜反复接触所造成的损伤的发生。

[0005] 但是,作为水溶液电解用阴极基质使用的金属镍由于与呈现出比镍高的电位(貴な電位)的电极催化剂层接触,所以在电解停止期间或暴露于大气中时易发生由电化腐蚀所导致的镍基质的腐蚀。

[0006] 另外,在安装阴极、阳极、离子交换膜组装电解池后,若在电解池内未充填电解液的状态下保管,则因阴极与离子交换膜的接触导致镍基质被腐蚀而生成的镍等浸入离子交换膜,出现在离子交换膜中以镍化合物的形式析出等现象,结果往往出现离子交换膜的特性劣化,电解电压升高或电流效率降低的情况。

[0007] 为解决这样的问题,提出将镍基质表面于 350~550℃ 的温度下加热煅烧 5~60 分钟,在该导电性基质表面形成以镍氧化物为主要成分的中间层的阴极制备方法(例如参照专利文献 1)。其中记载:根据该方法,由于中间层与基体由原本一体的部件构成,所以粘附力大,使得不会发生中间层的剥落或脱落。

[0008] 另外,本申请人提出了具有含有铂族金属化合物、镧系元素的电极催化剂层的电解特性优异的水溶液电解用阴极(例如参照专利文献 2)。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献 1:日本专利第 4142191 号公报

[0012] 专利文献 2:日本专利第 4274489 号公报。

发明内容

[0013] 发明所要解决的课题

[0014] 可认为专利文献 1 中记载的阴极尝试防止镍成分从电极基质的溶出。但是,也记载有在电解开始后电解池的运转停止后电解池电压升高的内容。

[0015] 另外,专利文献 2 中记载的电极与现有的同类电极相比电解特性良好,但在电解池的运转紧急停止时等情况下要求对反向电流有更充分的耐受性。

[0016] 解决课题的手段

[0017] 本发明的目的在于:作为以表面含有镍的导电性基质为电极基质的水溶液电解用阴极,提供以下阴极:防止镍从电极基质的溶出,进而在将以阳极、离子交换膜、阴极三者为一体组装的电解池于大气中保管时或在电解池的运转停止时防止镍从阴极基质的溶出,难以受到在电解池紧急停止时产生的反向电流的影响。另外,本发明的目的在于:提供电解池初期运转开始时的电解池电压和于运转停止后再次通电后电解池电压低的水溶液电解用阴极。

[0018] 即,本发明具有在下列 [1]~[15] 中记载的构成。

[0019] [1] 电极基质,其特征在于,在具有镍表面的导电性基质表面形成有含有金属镍、镍氧化物和碳原子的混合层。

[0020] [2] 前项 1 中记载的电极基质,其中,上述混合层通过将含有镍原子、碳原子、氧原子、氢原子的镍化合物涂布于上述导电性基质表面进行热分解的方法来形成。

[0021] [3] 前项 2 中记载的电极基质,其中,上述镍化合物为甲酸镍、醋酸镍中的任一种。

[0022] [4] 水溶液电解用阴极,其特征在于,具备

[0023] 含有镍表面的导电性基质,

[0024] 在上述导电性基质表面形成的含有金属镍、镍氧化物和碳原子的混合层,和

[0025] 在上述混合层表面形成的含有铂族金属或铂族金属化合物的电极催化剂层。

[0026] [5] 前项 4 中记载的水溶液电解用阴极,其中,上述电极催化剂层进一步含有钌系元素化合物。

[0027] [6] 前项 5 中记载的水溶液电解用阴极,其中,上述电极催化剂层通过将含有硝酸钌和醋酸钌的电极催化剂层形成液在含氧气氛下于 400℃~600℃进行热分解来形成。

[0028] [7] 前项 6 中记载的水溶液电解用阴极,其中,上述电极催化剂层形成液进一步含有铂化合物。

[0029] [8] 前项 5 中记载的水溶液电解用阴极,其特征在于,上述电极催化剂层含有氧化铈和铂。

[0030] [9] 电极基质的制备方法,其特征在于,在具有镍表面的导电性基质表面涂布含有镍原子、碳原子、氧原子、氢原子的镍化合物,在含氧气氛中于 250℃~600℃进行热分解,从而形成含有金属镍、镍氧化物和碳原子的混合层。

[0031] [10] 前项 9 中记载的电极基质的制备方法,其中,上述镍化合物为甲酸镍、醋酸镍中的任一种。

[0032] [11] 水溶液电解用阴极的制备方法,其特征在于,

[0033] 在具有镍表面的导电性基质表面涂布含有镍原子、碳原子、氧原子、氢原子的镍化合物,在含氧气氛中于 250℃~600℃进行热分解,从而形成含有金属镍、镍氧化物和碳原子的混合层来制备电极基质,

[0034] 在上述电极基质的混合层表面涂布含有铂族金属化合物的电极催化剂层形成液，在含氧气氛中进行热分解，从而形成电极催化剂层。

[0035] [12] 前项 11 中记载的水溶液电解用阴极的制备方法，其中，上述镍化合物为甲酸镍、醋酸镍中的任一种。

[0036] [13] 前项 11 或 12 中记载的水溶液电解用阴极的制备方法，其中，上述电极催化剂层形成液含有硝酸钨和醋酸钨，在将该电极催化剂层形成液涂布于电极基质的混合层表面后，在含氧气氛中于 400℃ ~600℃ 进行热分解，从而形成电极催化剂层。

[0037] [14] 前项 13 中记载的水溶液电解用阴极的制备方法，其中，上述电极催化剂形成液进一步含有铂化合物。

[0038] [15] 前项 11 或 12 中记载的水溶液电解用阴极的制备方法，其中，上述电极催化剂层形成液进一步含有硝酸铈。

[0039] 发明的效果

[0040] 本发明的电极基质在表面含有镍的导电性基质上通过例如镍的羧酸化物之类由镍原子、碳原子、氧原子、氢原子构成的镍化合物的低温热分解形成有含有金属镍、镍氧化物和碳的混合层。由于上述混合层的存在，在例如紧急停止电解池的运转的情况之类有反向电流流向阴极的情况下镍也不会从镍基质中溶出，沉着于离子交换膜上。另外，由于上述混合层的存在，导电性基质的耐腐蚀性提高，与此同时导电性基质与电极催化剂层的粘附性也提高。此外，可提供如下水溶液电解用阴极：开始电解的初期的电位稳定性高，从电解开始后即可稳定的运转，氢超电势小。特别是当上述混合层通过以甲酸镍或醋酸镍为代表的羧酸镍的低温热分解形成时，上述效果大。

附图说明

[0041] [图 1] 图 1 为说明本发明阴极的阳极极化（陽分極 anodic polarization）试验结果的图。

[0042] [图 2] 图 2 为说明本发明的一个实施例的阴极电位变化的图。

[0043] [图 3] 图 3 为说明本发明的另一个实施例的阴极电位变化的图。

[0044] [图 4] 图 4 为说明本发明的另一个实施例的阴极电位变化的图。

[0045] [图 5] 图 5 为说明本发明的另一个实施例的阴极电位变化的图。

[0046] 实施发明的最佳方式

[0047] 本发明的电极基质在具有镍表面的导电性基质表面设置有含有金属镍、镍氧化物和碳原子的混合层。

[0048] 本发明的电极基质在具有镍表面的导电性基质上由于在表面具有含有金属镍、镍氧化物和碳原子的混合层而可获得以下效果：在因于电解池运转过程中紧急阻断电解电流停止运转时产生的反向电流而导致的阳极极化时也不被破坏，而在再次通电后可与停止前同样地运转。

[0049] 在本发明中具有镍表面的导电性基质指在镍或不锈钢、铁、铜等导电性材料表面通过电镀、包覆等形成有镍层的导电性基质。

[0050] 上述混合层通过其分析结果明确为镍金属、镍氧化物和碳原子混合存在的层，因设置有这样的混合层而获得优异的特性的理由虽然不确定，但据推测与导电性基质的镍表

面的粘附性良好,而且当上述混合层阳极极化时也具有耐腐蚀性,而且抑制与导电性基质表面的腐蚀反应。

[0051] 本发明的电极基质例如可通过以下方法制备。

[0052] 在具有镍表面的导电性基质的表面,将含有镍原子、碳原子、氧原子、氢原子的镍化合物涂布于导电性基质的表面,在大气中等含氧气氛中煅烧。由此可形成含有金属镍、镍氧化物和碳原子的混合层。上述镍化合物向导电性基质表面的涂布通过例如涂布含有上述镍化合物的涂布液来进行。另外,作为上述镍化合物,可使用镍的有机酸盐等,特别优选使用以甲酸镍、醋酸镍为代表的羧酸镍。

[0053] 混合层煅烧温度优选 250℃~600℃,更优选设定为 250℃~500℃。

[0054] 煅烧时间优选 5 分~60 分,更优选设定为 5 分~30 分。

[0055] 甲酸镍、醋酸镍等羧酸镍等与硝酸镍、硫酸镍等无机盐相比,在于低温度下进行热分解反应的同时,由于在煅烧时不生成存在引起金属腐蚀的可能性的氮氧化物、硫氧化物等酸性气体,所以可认为对基质的镍表面不产生影响。另外,由煅烧炉排出的气体也不需要设置特别的除害设备,具有操作环境也良好的特征。

[0056] 另外,在羧酸镍化合物中,甲酸镍、醋酸镍因对水的溶解度大而可制成水溶液进行涂布。

[0057] 若上述掺杂有金属镍、镍氧化物和碳原子的混合层的膜厚过厚,则电阻损耗增大,若膜厚过薄,则使得对基质的保护不足。因此,混合层的厚度优选设定为 0.001 μm~1 μm。

[0058] 本发明的水溶液电解用阴极在上述电极基质的混合层表面形成电极催化剂层而成。上述电极催化剂层由含有铂族金属或铂族金属化合物的层构成,优选由含有铂族金属或铂族金属化合物和镧系元素化合物的层构成。

[0059] 构成上述电极催化剂层的成分,即含有铂族金属、铂族金属化合物的铂族成分和含有镧系元素化合物的镧系元素成分具有低氢超电势和作为食盐水的离子交换膜电解法中使用的阴极的大的耐受性。

[0060] 本发明的水溶液电解用阴极在通过电极基质的混合层防止镍从镍基质的溶出的同时,可提高对电解池的通电开始时的电位稳定性,可有效防止因紧急停止电解池的运转时的反向电流所导致的电极的劣化。另外,本发明可有效防止电解池在通电前的保管时的电解池的劣化。

[0061] 另外,上述水溶液电解用阴极在形成含有铂族金属或铂族金属化合物,进一步含有镧系元素化合物的电极催化剂层的水溶液电解用阴极中,进一步发挥其特性。

[0062] 本发明的水溶液电解用阴极可通过例如以下方法制备。

[0063] 首先,通过上述方法制备电极基质。接着,在该电极基质的混合层表面形成电极催化剂层。

[0064] 上述电极催化剂层可通过如下方法形成:涂布溶解或分散有铂族金属或铂族金属化合物,或进一步溶解或分散有镧系元素化合物的电极催化剂形成液,在含氧气氛中进行热分解。

[0065] 在上述铂族成分中可列举出铂、钯、钌、铑等。当使用铂时优选作为二硝基二氨合铂溶解于电极催化剂层形成液中,当使用钌时优选作为硝酸钌溶于电极催化剂层形成液中。这样通过使用不含氯的化合物,使得在形成电极催化剂层时可防止对混合层和导电性

基质的不良影响。

[0066] 作为上述镧系元素成分,可列举出原子序数 57~71 的镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铈、铉、铊、铋、镱、镱、铟和铊,其中优选使用镧、铈。另外,当镧系元素成分为镧时,优选醋酸镧等羧酸盐,在铈的情况下优选硝酸铈。

[0067] 另外,当上述电极催化剂层同时含有铂成分和镧系元素成分时,电极催化剂层形成液中的铂族原子与镧系元素原子的原子比优选为 30/70~90/10。

[0068] 上述电极催化剂层通过在上述电极基质的混合层表面涂布电极催化剂层形成液进行干燥和煅烧(热分解)的方法来形成。可通过多次进行涂布和干燥以及煅烧的操作来调整厚度。所涂布的电极催化剂层形成液的干燥于 60~80℃进行 10~20 分钟,煅烧只要在含氧气氛中于 400~600℃的温度下进行 10~20 分钟即可。

[0069] 所形成的电极催化剂层的厚度均优选设定为 3~6 μm。

[0070] 这样形成的电极催化剂层在作为水溶液电解用阴极的氢生成反应中的催化活性优异,与此同时不仅在低电流密度,即使在高电流密度下进行电解时也可长时间维持低氢超电势。另外,阴极面的电流均一性也优异,而且即使在将离子交换膜与阴极接触进行电解时也可防止离子交换膜被重金属污染。

[0071] 另外,在具有该电极催化剂层的水溶液电解用阴极中,即使在暴露于大气中的情况下也可防止电极催化剂层因氧化等而劣化。

[0072] 另外,在将电极催化剂层形成液涂布于上述电极基质上后,于含氧气氛中进行热分解所形成的电极催化剂层由于作为形成电极催化剂层形成用金属化合物的金属以外的成分不含有氯化物,所以认为对导电性基质、混合层和电极催化剂层不会造成不良影响。

[0073] 目前,在通过于含氧气氛中加热的方法形成作为电极催化剂发挥作用的酸化钨等时,由于通常使用氯化钨,所以形成的电极催化剂层含有氯化物,但优选如本发明那样使用不生成氯化物的硝酸钨等盐类。

[0074] 在本发明中,当使用与钨成分同时使用的镧系元素的羧酸盐时,优选使用选自例如醋酸镧、甲酸镧和草酸镧等的 1 种或 2 种以上的羧酸镧,优选溶解度大的醋酸镧等。

[0075] 特别是认为通过镧的羧酸盐在形成电极催化剂层的热分解工序中的 400~600℃的含氧气氛中生成含氧碳酸盐(オキシ炭酸塩 oxycarbonate)或碳酸盐。

[0076] 其结果确认碳原子均匀存在于所形成的电极催化剂层中。此外,认为含有碳原子的化合物通过镧的羧酸盐的热分解存在于电极催化剂层中也有助于水溶液电解用阴极的电化学特性。

[0077] 另外,本发明的水溶液电解用阴极即使在停止电解池的运转,从电解池中取出,放置于大气中后,再次安装于电解池中运转时,仍未见电极特性的劣化。认为其原因在于由硝酸钨和镧的羧酸盐形成的电极催化剂层在大气中特性不发生变化,而且电极的导电性基质为致密的混合层层和电极催化剂层所覆盖。

[0078] 此外,由于电极的导电性基质为致密的混合层和电极催化剂层所覆盖,所以不存在因导电性基质的金属成分溶出等所导致的劣化,其结果可获得无需防止因金属成分溶出对离子交换膜造成的不良影响而可长期稳定的运转的效果。

[0079] 另外,在形成上述电极催化剂层所需的电极催化剂层形成液中除钨化合物、镧的羧酸盐外,也可通过使用掺混有不含氯原子的铂化合物的物质使电极催化剂层中含有铂。

[0080] 虽然因使上述电极催化剂层中除钨、钼外还含有铂而获得效果的理由不确定,但可获得防止通电后电极催化剂层的性能劣化,抑制电极催化剂层的损耗的效果。

[0081] 另外,当掺混不含氯原子的铂化合物时,优选将电极催化剂层形成液中的 Pt/La 原子比设定为 0.005 以上,当小于 0.005 时,无法获得足够的效果。

[0082] 作为不含氯原子的铂化合物,可使用二硝基二氨合铂、六羟基铂酸中的至少一种。另外,由于因铂的存在可更有效的抑制电极催化剂层的损耗,所以电极催化剂层的厚度即使为 5 μm 以下的厚度也可长时间对氢生成反应维持足够的催化活性。

[0083] 另外,上述电极催化剂层的形成优选在含氧气氛中于 400℃~600℃ 的温度下进行热处理,更优选于 460℃~540℃ 的温度下进行热处理。若不足 400℃,则难以形成对氢生成反应的电极催化剂活性优异的被覆层,另一方面,若超过 600℃,则导电性基质易氧化。作为含有氧的气氛,可列举出空气、氧 100% 体积的气氛。

[0084] 另外,当上述电极催化剂层含有铂时,由于铂具有更高的氧化还原电位,所以认为使得易发生由电化腐蚀导致的镍基质的腐蚀,但本发明的电极基质由于在导电性基质表面具有含有金属镍与镍氧化物和碳原子的混合层,所以电极基质的腐蚀反应得到抑制,结果即使当具有含有铂的电极催化剂层时,仍认为可抑制电极基质中镍的腐蚀。

[0085] 另外,当在水溶液电解用阴极的电极催化剂层中使用贵金属时,担心在通电前的保管时或停止通电过程中出现的基质镍的溶出对离子交换膜造成的损伤。就该现象而言,与水溶液电解用阴极在电解中使用之前的状态相比,在进行电解后保管阴极或停止通电时的一方表现更为显著。

[0086] 认为其原因在于:虽然在未电解状态下基质镍表面为稳定的氧化被膜层所覆盖,但在电解后基质的镍表面易发生腐蚀反应。

[0087] 另外,在下述实施例、比较例中比较在通电开始后使水溶液电解用阴极与离子交换膜接触时对离子交换膜造成的镍污染,但由羧酸镍所形成的混合层未发现镍从未电解样品中的溶出,而在将硫酸镍用作混合层形成用涂布材料时,尽管是未电解样品仍发现镍的溶出。这由混合层的成分分析可知,硫酸镍不被热分解而以盐的状态残存,无法形成稳定的混合层。

[0088] 另外,虽然在高温下煅烧易形成镍氧化物,但可见在低温下形成混合层的电解开始初期的电位稳定性提高。

[0089] 另外,如下述实施例、比较例所示,与在大气中煅烧镍基质制备的镍氧化物层相比,即使当含有金属镍与镍氧化物和碳原子的混合层阳极极化时,也具有在阳极极化时耐腐蚀性大的特征,即使在阳极极化时也具有混合层的破坏无进展的特征。

[0090] 因此,如在电解池的运转过程中紧急停止电解的情况那样,即使阴极阳极极化而反向电流流过时,混合层的破坏无进展,可在再通电后发挥与运转停止前同样的性能。

[0091] 由此表明,本发明在具有含有铂族金属或其化合物的电极催化剂层的水溶液电解用阴极中,作为电极基质的表面形成有的混合层,优选可在低温下生成的羧酸镍。

[0092] 另外,表明为提高对电解池的通电开始后的电位稳定性,即使在低温煅烧条件下形成混合层时也优选为通过羧酸镍的热分解所形成的混合层。

实施例

[0093] 以下示出实施例、比较例说明本发明。

[0094] 实施例 1

[0095] 电极基质的阳极极化试验

[0096] 使用厚 0.9mm、纵 20mm、横 20mm 的镍制金属网（エキスパンドデッドメタル），用粒径 50 μm 的氧化铝粒子对其表面进行喷砂，使表面粗糙化，作为样品的导电性基质。

[0097] 将导电性基质在温度 60℃ 的浓度 30% 质量硫酸中浸渍 10 分钟，通过蚀刻除去表面氧化皮膜和残存氧化铝粒子。

[0098] 接着，制备甲酸镍（II）二水合物（和光纯药工业制）的浓度为 0.1mol/L 的水溶液，将其作为混合层涂布液。在进行过表面处理的镍制金属网上涂布混合层涂布液，在于 60℃ 干燥 3 分钟后，将在马弗炉（Denken（デンケン）制 KDF-P80G）中于 300℃ 煅烧 10 分钟的阳极极化试验样品 1（电极基质）作为阴极，将 20mm×20mm 的镍金属网作为阳极，以 32% 质量、90℃ 的氢氧化钠水溶液为电解液，在电流密度为 10kA/m² 的条件下进行 1 小时的第一次预电解。

[0099] 在预电解停止后，立即倒转通电方向，将阳极极化试验样品 1 在电流密度为 10A/m² 的条件下进行阳极极化处理，从电极电位由镍氧化还原电位急剧上升至高的电位（貴な電位）为止，测定相对于通电电量的阳极极化试验样品 1 相对于汞 / 氧化汞参比电极的电极电位的变化，切断通电，进行第一次的阳极极化试验。将其结果在图 1 中作为试验 1 示出。

[0100] 随后倒转通电方向，在与第 1 次电解同样进行第 2 次预电解后，进行第二次阳极极化试验。将其结果在图 1 中作为阳极极化试验 2 示出。

[0101] 进而同样操作进行第三次的预电解、阳极极化，将其结果在图 1 中作为阳极极化试验 3 示出。

[0102] 比较例 1

[0103] 氧化物层的比较阳极极化试验

[0104] 代替实施例 1 的阳极极化试验样品 1，制备将导电性基质于 500℃ 煅烧 10 分钟形成镍氧化被膜的比较阳极极化试验样品 1，与实施例 10 同样操作进行第 1 次的比较阳极极化试验、第 2 次的比较阳极极化试验和第 3 次的比较阳极极化试验。

[0105] 将其结果作为比较阳极极化试验 1、比较阳极极化试验 2 和比较阳极极化试验 3 示出于图 1 中。

[0106] 本发明的电极基质显示对因阳极极化而氧化阴极的电流的耐受性大于通过在大气中氧化基质镍而形成的氧化被膜。

[0107] 实施例 2

[0108] 甲酸镍的热分解生成物的鉴别

[0109] 在镍板上涂布于实施例 1 中制备的甲酸镍水溶液，在大气中于 300℃ 重复 10 次煅烧操作，制备热分解生成物鉴别样品 1。

[0110] 将热分解生成物鉴别样品 1 用能量分散型 X 射线分析装置（EDAX 公司 Genesis-XM2 型），对涂布甲酸镍煅烧而成的面的 10 个位置进行测定。

[0111] 10 个位置的平均值的镍、氧、碳丰度比以原子比计为 45.5:39.8:14.7。

[0112] 接着，将煅烧温度变为 500℃，进行同样操作，制备热分解生成物鉴别样品 2，进行与上述相同的测定。10 个位置的平均值的镍、氧、碳丰度比以原子比计为 51.4:36.7:11.9。

[0113] 从所有样品中均可确认有碳的存在。

[0114] 比较例 2

[0115] 除不在镍板上涂布甲酸镍水溶液以外,与实施例 2 同样在大气中于 300℃重复 10 次煅烧操作,制备热分解生成物鉴别比较样品 1,与实施例 2 同样操作对表面的生成物进行测定。镍、氧、碳丰度比以原子比计为 91.1:8.9:0。

[0116] 接着,将煅烧温度变为 500℃,进行同样操作,制备热分解生成物鉴别比较样品 2,进行与上述相同的测定。10 个位置的平均值的镍、氧、碳丰度比以原子比计为 80.9:19.1:0。

[0117] 由所有热分解生成物鉴别比较样品可知不存在碳。

[0118] 实施例 3、4 及比较例 3

[0119] 通过 X 射线衍射装置 (PANalytical (パナリティカル) 制 X'Pert PRO MPD, 靶 (ターゲット target): 铜, 加速电压: 45kV) 测定将醋酸镍、甲酸镍和硝酸镍分别于 300℃和 500℃的大气中加热 10 分钟制成的样品,根据镍氧化物 (NiO) 与镍金属 (Ni) 的原子比将测定结果示出于表 1。

[0120] 表 1

[0121]

	镍化合物	热分解温度 (℃)	NiO (%)	Ni (%)	未分解盐 (%)
实施例 3	醋酸镍	300	65	35	0
	醋酸镍	500	83	17	0
实施例 4	甲酸镍	300	69	31	0
	甲酸镍	500	96	4	0
比较例 3	硝酸镍	300	84	0	16
	硝酸镍	500	100	0	0

[0122] 实施例 5

[0123] 对于将在实施例 1 中使用的甲酸镍粉末于 300℃和 500℃的大气中加热进行热分解制成的样品,由高能加速器研究机构 放射光科学研究所 (Photon Factory) 通过光束线 (ビームライン beam line) BL-12C 测定 X 射线吸收精细结构 (XAFS)。

[0124] 测定在以下条件下进行,通过 XANES 谱求出丰度比:分光器:Si(111)2 结晶分光器,镜:聚光镜,吸收端:透射法,使用检测器:电离室。

[0125] 测定结果通过以下 XANES 谱的常规分析方法求得,将其比例作为各成分的丰度比:对测定峰进行计算处理,使由认为是成分的金属镍、氧化镍的标准峰合成的合成峰与测定峰之差在最小二乘法下最小。

[0126] 于 300℃进行热分解的甲酸镍为金属镍 31.6%、氧化镍 68.4%。

[0127] 另外,于 500℃进行热分解的甲酸镍为金属镍 18.6%、氧化镍 81.4%。

[0128] 实施例 6

[0129] 使用厚 0.9mm、纵 20mm、横 20mm 的镍制金属网,用粒径 50 μm 的氧化铝粒子对其表面进行喷砂,使表面粗糙化,作为样品的导电性基质。

[0130] 将导电性基质在温度 60℃ 的浓度 30% 质量硫酸中浸渍 10 分钟,通过蚀刻除去表面氧化皮膜和残存氧化铝。

[0131] 接着,制备醋酸镍 (II) 四水合物 (和光纯药工业制) 的浓度为 0.1mol/L 的水溶液,作为混合层涂布液。在进行过表面处理的镍制金属网上涂布混合层涂布液,在于 60℃ 干燥 3 分钟后,通过马弗炉 (Denken (デンケン) 制 KDF-P80G) 制备于 300℃ 煅烧 10 分钟而成的混合层形成样品 1-1 (电极基质) 和于 500℃ 煅烧 10 分钟而成的混合层形成样品 1-2 (电极基质)。

[0132] 接着,使用硝酸钌硝酸溶液 (田中贵金属工业制)、醋酸镧 n 水合物 (和光纯药工业制) 及二硝基二氨合铂硝酸溶液 (田中贵金属工业制),制备使硝酸钌-醋酸镧-二硝基二氨合铂硝酸溶液以原子比计达到 Ru:La:Pt=1:1:0.05 的电极催化剂层形成液 1。

[0133] 在先前制备的混合层形成样品 1-1 和 1-2 上涂布电极催化剂层形成液 1,干燥,重复 5 次于 500℃ 煅烧 10 分钟的操作,制备试验阴极 1-1 和 1-2。

[0134] 将所制备的试验阴极 1-1 和 1-2,以与试验阴极 1-1 的基质中使用的材料相同的镍制金属网作为阳极,在温度 90℃、30% 质量的氢氧化钠水溶液中,于 10kA/m² 的电流密度下进行 1 小时的电解,然后进一步于 20kA/m² 的电流密度下进行 1 小时的电解。

[0135] 对于电解后的试验阴极 1-1 和 1-2 的表面,通过扫描型电子显微镜 (日本电子制 JSM-6490) 观察皮膜的剥落等,将其结果示出于表 2 中。

[0136] 电解后的镍溶出试验

[0137] 将电解后的试验阴极 1-1 和 1-2 以贴紧在 pH11 的氢氧化钠水溶液中进行过浸渍处理的阳离子交换膜 (Dupont 公司 (デュポン社) 制 N-2030) 的状态,在施加 981Pa 的压力的状态下密封于聚乙烯制的袋中,放置 24 小时。

[0138] 接着,通过 ICP 发光分光分析装置 (岛津制 ICPS-8100) 检测取出的阳离子交换膜中的镍,将其结果以每 4cm² 面积下的镍沉积量示出于表 2 中。

[0139] 实施例 7

[0140] 除将混合层形成用材料用甲酸镍代替醋酸镍以外,与实施例 6 同样操作,制备于 300℃ 形成混合层的试验阴极 2-1 和于 500℃ 形成混合层的试验阴极 2-2,与实施例 6 同样进行评价试验。将其结果示出于表 2 中。

[0141] 实施例 8

[0142] 与实施例 6 同样操作,制备于 300℃ 形成混合层的混合层形成样品 3-1 和于 500℃ 形成混合层的混合层形成样品 3-2。

[0143] 接着,将硝酸铈和二硝基二氨合铂溶于浓度为 8% 质量的硝酸,使原子比达到 Pt:Ce=1:1,制备铈与铂的总浓度为 5% 质量的电极催化剂层形成液 2。

[0144] 涂布电极催化剂层形成液 2,干燥,重复 5 次于 500℃ 煅烧 10 分钟的操作,制备试验阴极 3-1 和 3-2,与实施例 6 同样进行评价试验。将其结果示出于表 2 中。

[0145] 实施例 9

[0146] 制备于实施例 7 同样制备的于 300℃ 形成混合层的混合层形成样品 4-1 和于 500℃ 形成混合层的混合层形成样品 4-2。

[0147] 接着,与实施例 8 同样涂布电极催化剂层形成液 2,干燥,重复 5 次于 500℃ 煅烧 10 分钟的操作,制备试验阴极 4-1 和 4-2,与实施例 6 同样进行评价试验。将其结果示出于表

2 中。

[0148] 此外,将使用在实施例 6 中制备的试验阴极 1-1 和 1-2 进行电解的结果示出于图 2 中,将使用在实施例 7 中制备的试验阴极 2-1 和 2-2 进行电解的结果示出于图 3 中,将使用在实施例 8 中制备的试验阴极 3-1 和 3-2 进行电解的结果示出于图 4 中,将使用在实施例 9 中制备的试验阴极 4-1 和 4-2 进行电解的结果示出于图 5 中。

[0149] 比较例 4

[0150] 除使用硫酸镍代替醋酸镍作为混合层以外,与实施例 6 同样操作,制备于 300℃形成混合层的比较阴极 2-1 和于 500℃形成混合层的比较阴极 2-2,与实施例 6 同样进行评价试验。将其结果示出于表 2 中。

[0151] 比较例 5

[0152] 除使用硝酸镍代替醋酸镍作为混合层以外,与实施例 6 同样操作,制备于 300℃形成混合层的比较阴极 2-1 和于 500℃形成混合层的比较阴极 2-2,与实施例 6 同样进行评价试验。将其结果示出于表 2 中。

[0153] 比较例 6

[0154] 除不形成混合层以外,与实施例 6 同样操作,制备比较阴极 3,与实施例 6 同样进行评价试验。将其结果示出于表 2 中。

[0155] 比较例 7

[0156] 除不涂布醋酸镍等镍盐而将导电性基质在大气中于 500℃进行煅烧形成混合层以外,与实施例 6 同样操作,制备比较阴极 4,与实施例 6 同样进行评价试验。将其结果示出于表 2 中。

[0157] 比较例 8

[0158] 除使用硫酸镍代替醋酸镍作为混合层外,与实施例 8 同样操作,制备于 300℃形成混合层的比较阴极 5-1 和于 500℃形成混合层的比较阴极 5-2,与实施例 6 同样进行评价试验。将其结果示出于表 2 中。

[0159] 比较例 9

[0160] 除使用硝酸镍代替醋酸镍作为混合层外,与实施例 8 同样操作,制备于 300℃形成混合层的比较阴极 6-1 和于 500℃形成混合层的比较阴极 6-2,与实施例 6 同样进行评价试验。将其结果示出于表 2 中。

[0161] 比较例 10

[0162] 除不形成混合层以外,与实施例 8 同样操作,制备比较阴极 7,与实施例 6 同样进行评价试验。将其结果示出于表 2 中。

[0163] 比较例 11

[0164] 除不涂布醋酸镍等镍盐而将导电性基质在大气中于 500℃进行煅烧形成混合层以外,与实施例 8 同样操作,制备比较阴极 8,与实施例 6 同样进行评价试验。将其结果示出于表 2 中。

[0165] 表 2

[0166]

		中间层			Ni 沉积量 ($\mu\text{g}/4\text{cm}^2$)	电极催化剂所 含有的元素	表面剥落 的有无
		涂布液	涂布液浓度	煅烧温度			
实施例 6	试验阴极 1-1	醋酸镍	0.1mol/L	300℃	4.7	Ru La Pt	无
	试验阴极 1-2	醋酸镍	0.1mol/L	500℃	4.0	Ru La Pt	无
实施例 7	试验阴极 2-1	甲酸镍	0.1mol/L	300℃	7.5	Ru La Pt	无
	试验阴极 2-2	甲酸镍	0.1mol/L	500℃	7.0	Ru La Pt	无
实施例 8	试验阴极 3-1	醋酸镍	0.1mol/L	300℃	9.0	Ce Pt	无
	试验阴极 3-2	醋酸镍	0.1mol/L	500℃	7.0	Ce Pt	无
实施例 9	试验阴极 4-1	甲酸镍	0.1mol/L	300℃	8.0	Ce Pt	无
	试验阴极 4-2	甲酸镍	0.1mol/L	500℃	9.0	Ce Pt	无
比较例 4	比较试验阴极 1-1	硫酸镍	0.1mol/L	300℃	14.3	Ru La Pt	无
	比较试验阴极 1-2	硫酸镍	0.1mol/L	500℃	10.0	Ru La Pt	无
比较例 5	比较试验阴极 2-1	硝酸镍	0.1mol/L	300℃	29.0	Ru La Pt	无
	比较试验阴极 2-2	硝酸镍	0.1mol/L	500℃	6.0	Ru La Pt	无
比较例 6	比较试验阴极 3	未形成			15.3	Ru La Pt	无
比较例 7	比较试验阴极 4	在大气中氧化		500℃	4.0	Ru La Pt	无
比较例 8	比较试验阴极 5-1	硫酸镍	0.1mol/L	300℃	23.0	Ce Pt	无
	比较试验阴极 5-2	硫酸镍	0.1mol/L	500℃	18.0	Ce Pt	无
比较例 9	比较试验阴极 6-1	硝酸镍	0.1mol/L	300℃	19.0	Ce Pt	无
	比较试验阴极 6-2	硝酸镍	0.1mol/L	500℃	13.0	Ce Pt	无
比较例 10	比较试验阴极 7	未形成			18.0	Ce Pt	无
比较例 11	比较试验阴极 8	在大气中氧化		500℃	9.0	Ce Pt	无

[0167] 实施例 10

[0168] 除将厚 0.15mm 的镍制金属网用作导电性基质以外,按照与实施例 6 同样的方法,于 300℃形成混合层,涂布与实施例 6 相同的电极催化剂层形成液 1,与实施例 6 同样制备试验阴极 5。

[0169] 电极性能评价

[0170] 在试验电解池上安装作为阴极而制备的试验阴极 5,作为阳极安装以钛制金属网为基质的氯生成用电极(Permelec Electrode Ltd. (ペルメレック電極株式会社)制 DSE JP-202),在用通过 2% 质量氢氧化钠水溶液处理过的阳离子交换膜(Dupont 公司(デュポン社)制 N-2030)分割阴极室和阳极室的同时,组装使阴极、离子交换膜、阳极一体化地接触的零带隙式离子交换膜。组装后 15 小时不填充电解液,保管电解池。

[0171] 接着,循环浓度为 200g/L 的食盐水作为阳极液和浓度为 32% 质量的氢氧化钠水溶液作为阴极液,在运转温度 90℃、电流密度 $6\text{kA}/\text{m}^2$ 的条件下进行电解。

[0172] 在 100 日的电解期内,在第 51 日和第 52 日的 2 日停止电解,拆卸电解池,在暴露于大气中的条件下进行保管,但在此后的电解中未见电解池电压升高,电流效率保持在 97%。

[0173] 在 100 日的电解后拆卸电解池观察离子交换膜,但无镍沉积。

[0174] 短路性能评价

[0175] 仅更换因进行电极性能评价而拆卸的试验电解池的离子交换膜,再次进行电解。在确认通电电流稳定在 $6\text{kA}/\text{m}^2$ 的电流密度后,切断电解电流,在使阳极与阴极短路的状态下停止阳极液、阴极液的供给、排出,将电解池于 70℃保持 2 小时。

[0176] 然后,以 $6\text{kA}/\text{m}^2$ 的电流密度重新开始电解的运转,将确认 10 日后的性能劣化的试验重复 2 次。

[0177] 在第 1 次短路试验后,电解池电压升高 0.004V ,氢超电势升高 0.7mV 。

[0178] 另外,在第 2 次短路试验后,电解池电压升高 0.004V ,氢超电势升高 2.4mV 。即,在第 2 次短路试验后,与第 1 次短路试验前相比,电解池电压仅升高 0.008V 、氢超电势仅升高 3.1mV 。

[0179] 比较例 12

[0180] 除通过将导电性基质于 500°C 煅烧 10 分钟制成混合层代替涂布镍盐通过热分解形成混合层以外,与实施例 10 同样操作,制备比较试验阴极 9,当与实施例 10 同样操作进行电解时,与实施例 10 相比,初期的电解池电压显示为 0.010V 的高电压。另外,与实施例 10 同样操作,在 100 日的电解期内,在第 51 日和第 52 日的 2 日停止电解,拆卸电解池,在暴露于大气中的条件下进行保管,但在此后的电解中未见电解池电压升高,电流效率保持在 97%。但是,电解池电压升高 0.010V 。另外,未见将电解池拆卸后在离子交换膜上有镍沉积。

[0181] 另外,与实施例 10 同样进行 2 次短路试验。

[0182] 在第 1 次短路试验后,电解池电压升高 0.007V ,氢超电势升高 7.0mV 。

[0183] 另外,在第 2 次短路试验后,电解池电压升高 0.018V ,氢超电势升高 6.2mV 。即,在第 2 次短路试验后,与第 1 次短路试验前相比,电解池电压升高 0.025V ,氢超电势升高 13.2mV 。

[0184] 本申请主张于 2010 年 2 月 17 日申请的日本国专利申请特愿 2010-032578 号的优先权,其公开内容直接构成本申请的一部分。

[0185] 产业上的可利用性

[0186] 本发明的水溶液电解用阴极的氢超电势低,即使在通电停止时导电性基质表面也不会有镍溶出,当作为离子交换膜电解池的阴极使用时,镍在离子交换膜中的沉积量也少,可长期稳定运转,与此同时,当形成铂类电极催化剂层时,从电解开始时起电解电压稳定,电解池可稳定运转。具有这样的效果的本发明水溶液电解用阴极适合于碱金属卤化物水溶液的电解等。

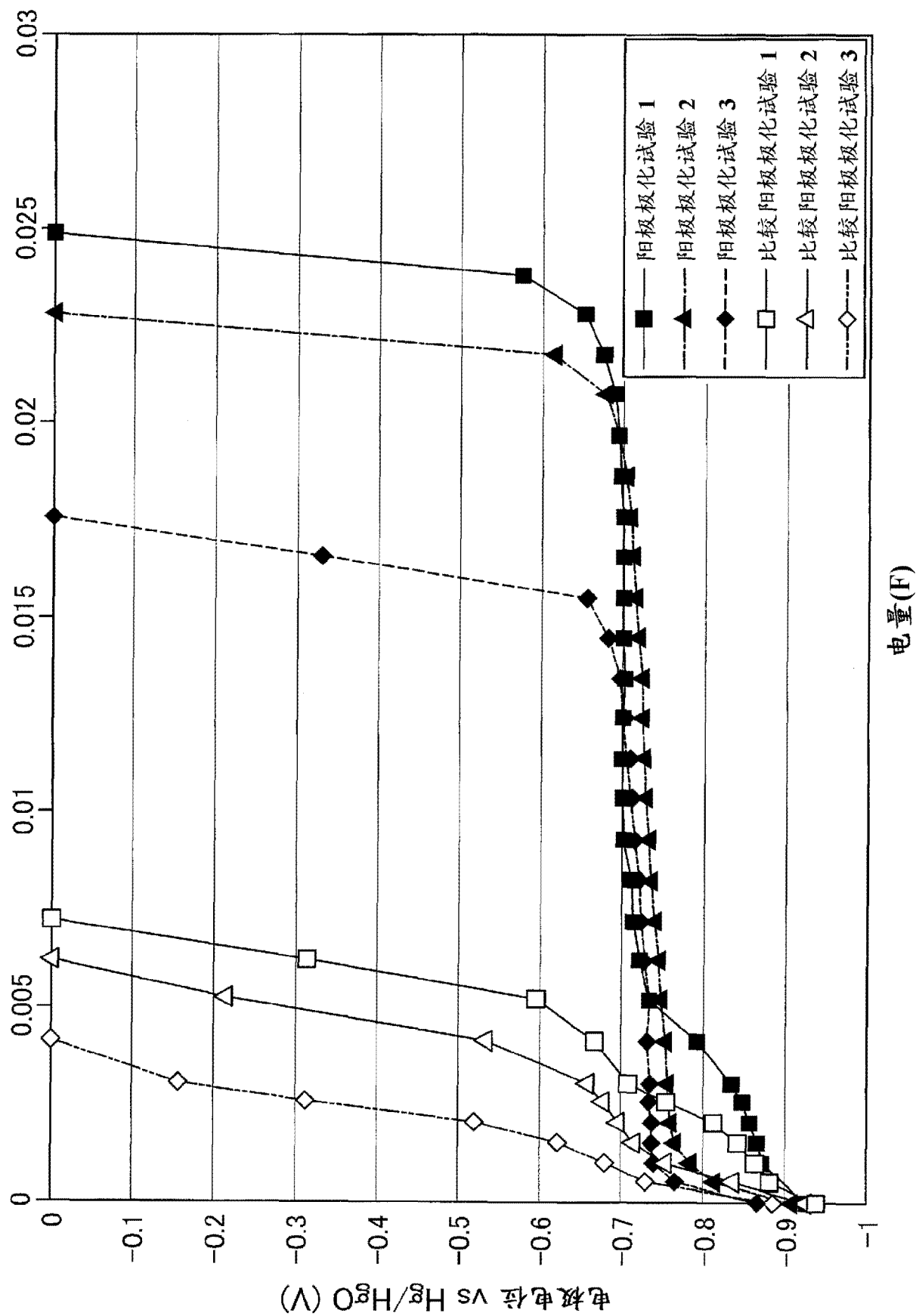


图 1

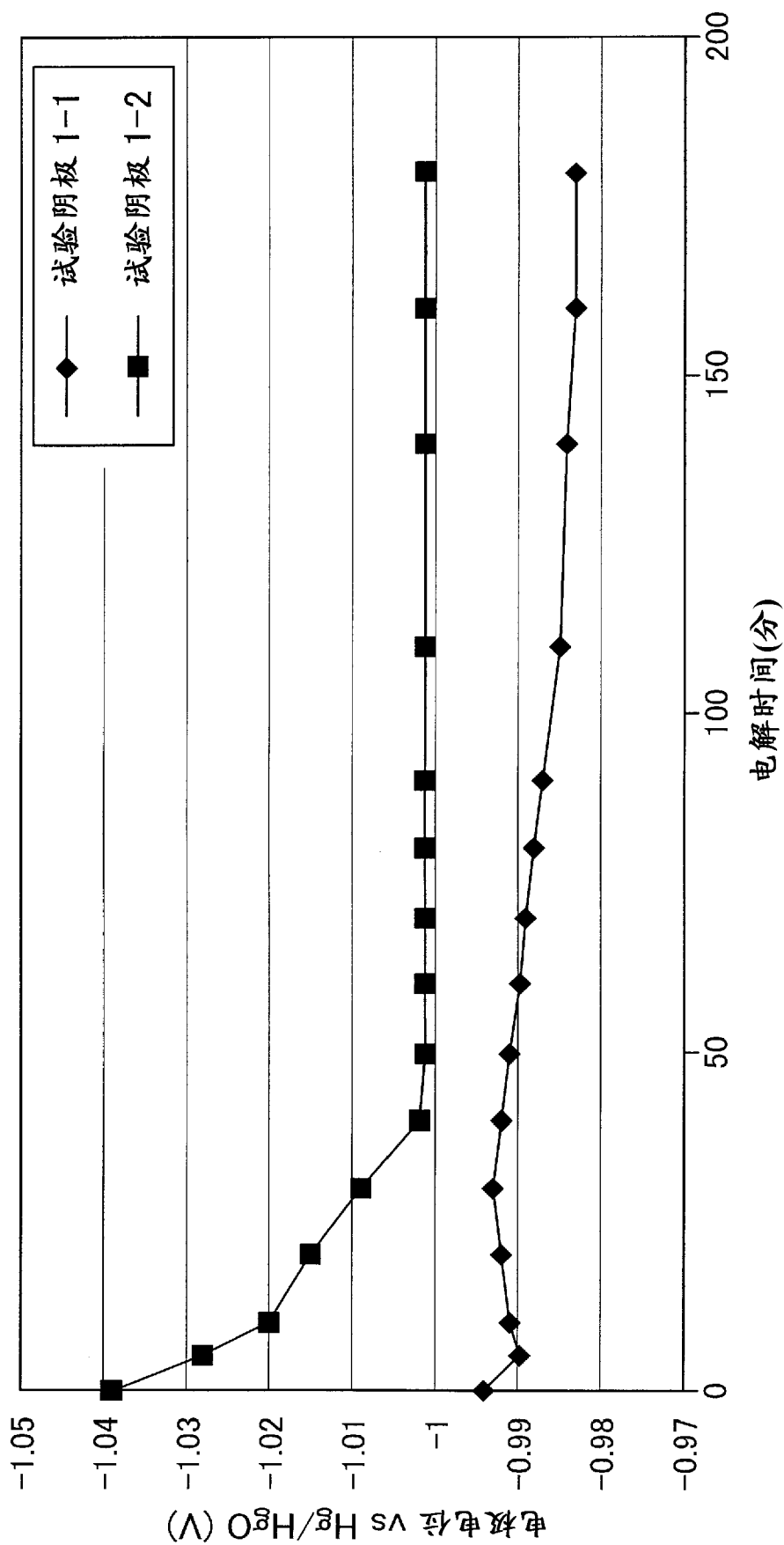


图 2

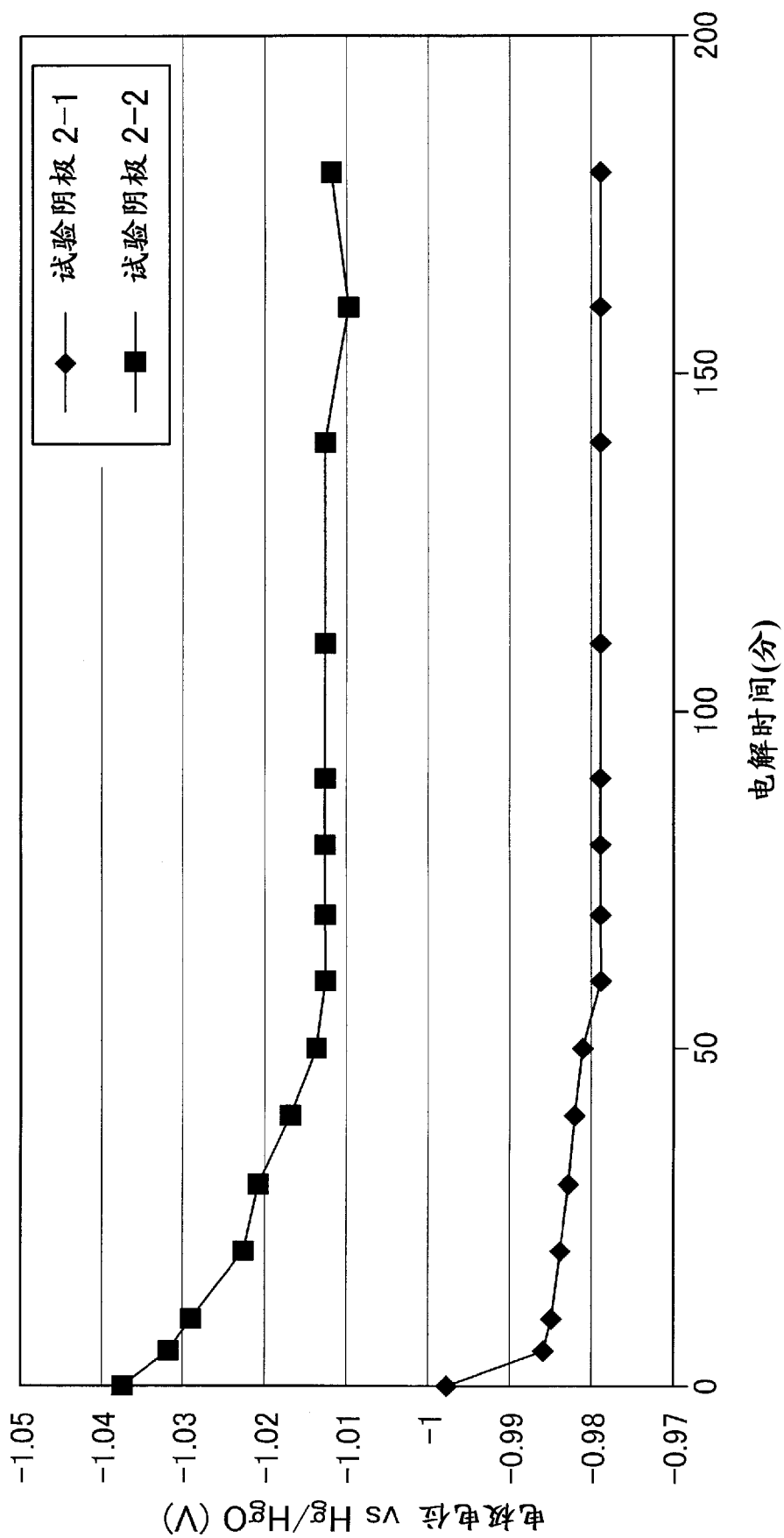


图 3

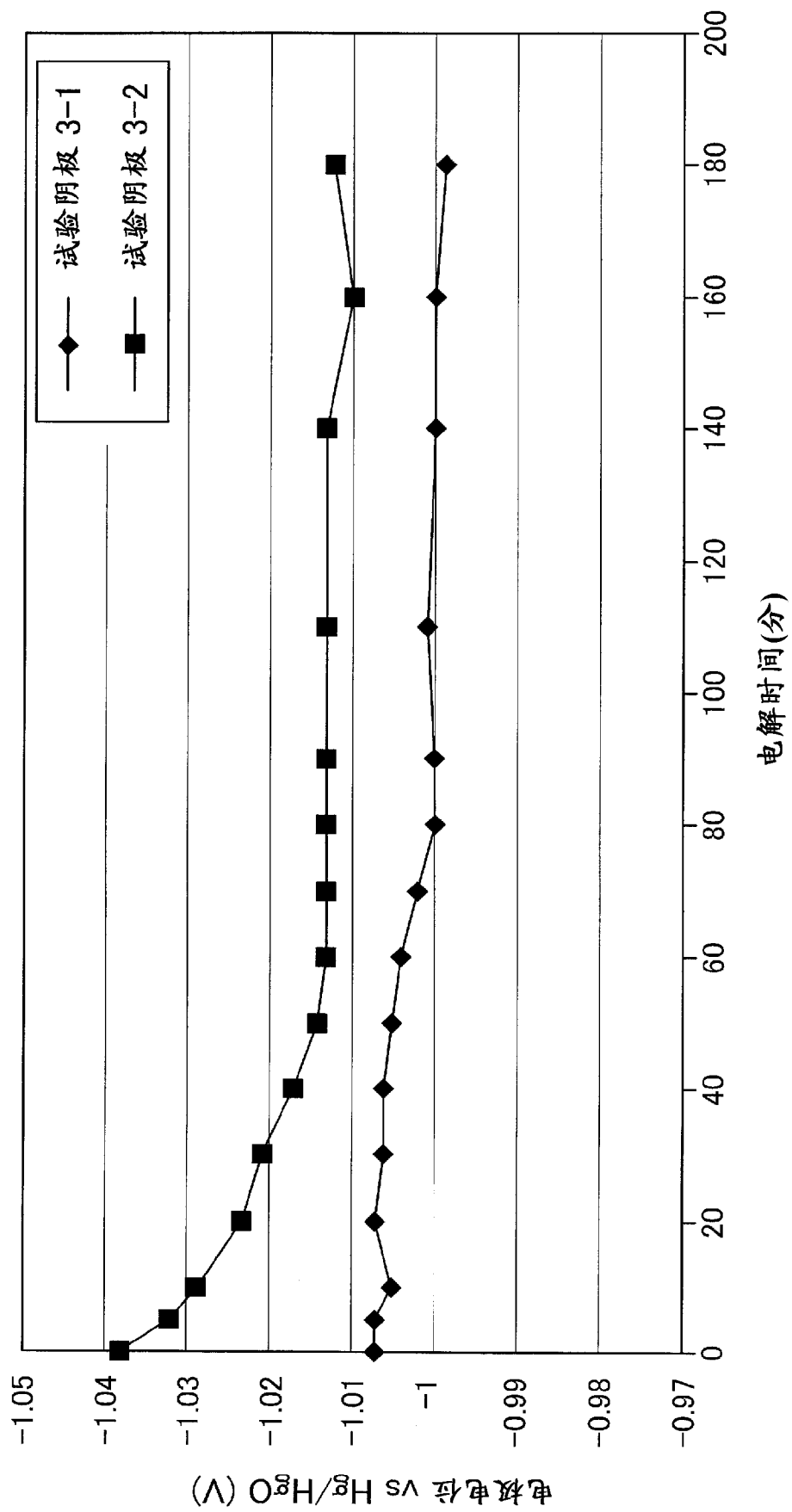


图 4

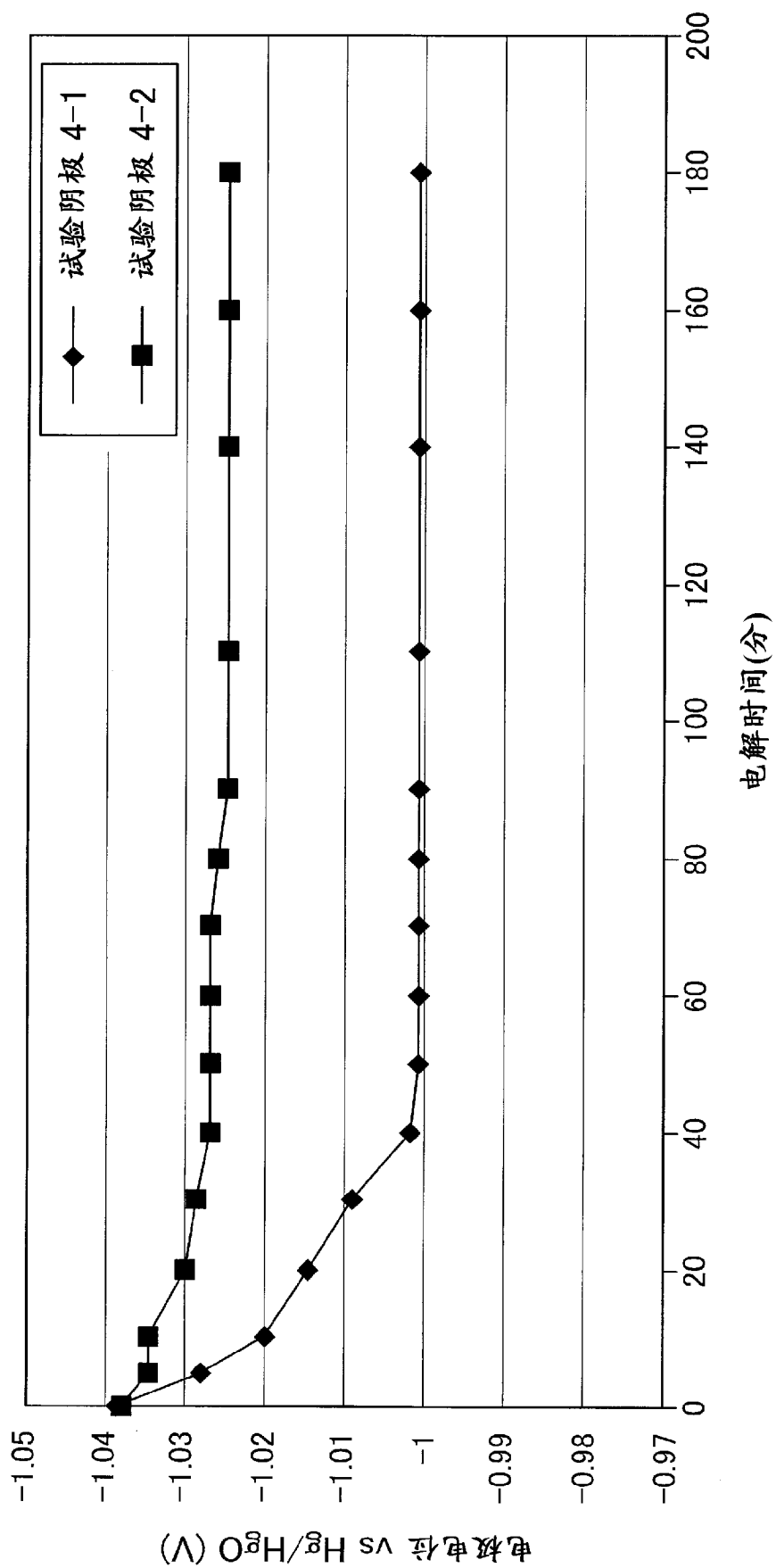


图 5