



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: 0 245 201 B1

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④ Veröffentlichungstag der Patentschrift: 22.05.91

⑤1 Int. Cl.5: **C25B** 11/03, C25B 11/04

(21) Anmeldenummer: 87810254.0

② Anmeldetag: 22.04.87

54 Anode für Elektrolysen.

③ Priorität: 25.04.86 DE 3613997

④ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.11.87 Patentblatt 87/46

④ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
22.05.91 Patentblatt 91/21

84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

56 Entgegenhaltungen:
DE-A- 1 812 522 FR-A- 2 098 464
FR-A- 2 215 268 FR-A- 2 216 021
GB-A- 1 233 590 US-A- 4 138 510
US-A- 4 140 615

73 Patentinhaber: CIBA-GEIGY AG
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel(CH)

② Erfinder: **Debrodt, Heiner, Dr.**
Breslauer Strasse 58
W-5309 Meckenheim(DE)
Erfinder: **Kluger, Petra**
Ottmarshauser Strasse 128
W-8902 Neusäss(DE)

EP 0 245 201 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingeleitet, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

- Die Erfindung betrifft eine Anode für wässrige Elektrolysen, bestehend aus einem gegen den Elektrolyten und die Elektrolyseprodukte beständigen Gerüst, einem mit dem Gerüst fest verbundenen, 5 Titan enthaltenden porösen Substrat und elektrochemisch aktiven Substanzen, die in den Poren des Substrates verteilt sind.

Bei der Chloralkali-Elektrolyse und anderen Elektrolysen mit wässrigen Elektrolyten werden seit geraumer Zeit Metallanoden eingesetzt, die im wesentlichen ein Gerüst oder eine Basis aus einem passivierbaren Metall enthalten, auf dem eine oder mehrere elektrochemisch aktive Substanzen fest 10 verankert sind. Ueblicherweise verwendet man wegen seiner Verfügbarkeit und des vergleichsweise niedrigen Preises Gerüste aus Titan, die gegen den Elektrolyten und die Elektrolyseprodukte beständig sind. Bevorzugte elektrochemisch aktive Substanzen sind Oxide von Metallen der Platingruppe, allein oder in Gemischen mit anderen Metalloxiden, Spinellen, Perowskiten und anderen Mischoxiden. Für spezielle Elektrolysen sind auch Beschichtungen bekanntgeworden, die keine Platinmetalloxide enthalten. Die 15 Lebensdauer der beschichteten Anoden wird im wesentlichen durch die Beständigkeit der elektrochemisch aktiven Beschichtung bestimmt, die von der Art der Substanz und den Elektrolysebedingungen, der Haftung auf dem Metallgerüst und bei der Chloralkali-Elektrolyse in Quecksilberzellen auch von der Beständigkeit im Kontakt mit Quecksilber abhängt. Zur Verlängerung der Anoden-Lebensdauer sind zahlreiche Vorschläge 20 bekanntgeworden, die die aktive Substanz gegen Schädigungen durch Kurzschluss sichern, ihre Verankerung auf dem Titangerüst verbessern und schliesslich eine möglichst grosse Menge der elektrochemisch aktiven Substanz bereitstellen sollen. Diesen Vorschlägen gemeinsam sind poröse Trägerschichten oder Substrate, die fest mit dem Gerüst verbunden sind und die elektrochemisch aktive Substanz aufnehmen. Das poröse Substrat ist ein besserer Haftgrund als die mehr oder weniger glatte Oberfläche des Gerüsts, sie schützt die aktive Substanz bei Kurzschlüssen und ihr Aufnahmevermögen kann über Porosität und 25 Dicke des Substrats in weiten Bereichen den Bedürfnissen der Elektrolyse angepasst werden.

Das Substrat besteht nach der DE-PS 2 300 422 aus verschiedenen Titanoxiden, die durch Flamm- oder Plamaspritzen in einer Menge von 100 bis 6000 g/m² auf das Anodengestell aufgetragen werden. Besonders vorteilhaft sollen sich Oxide der Zusammensetzung TiO_{2-x} verhalten, mit $0,1 > x > 0$. Das poröse Substrat wird mit einer Salze der Platinmetalle enthaltenden Lösung imprägniert, die nach Verdampfen des 30 Lösemittels thermisch zersetzt werden. Es ist auch bekannt, die elektrochemisch aktive Substanz gemeinsam mit Oxiden, Nitriden, Phosphiden, Boriden oder Carbiden eines Metalls aus der Gruppe der passivierbaren Metalle, bevorzugt mit Titanoxid, in einem einzigen Arbeitsgang auf die Oberfläche des Anodengerüsts aufzutragen (EP-A 0 058 832). Eine andere Anode hat ein Substrat, das ausser Titanoxiden Oxide anderer Nichtedelmetalle, wie Nioboxid oder Nickeloxid, enthält (DE-OS 32 08 835). Dem durch Flamspritz- 35 zen aufgebrachten Substrat sind Verbindungen wenigstens eines Elements der Platingruppe zugesetzt. Schliesslich ist ein Substrat bekannt, das aus einer gesinterten Schicht aus Titanoxiden der Zusammensetzung TiO_x besteht, mit $0,25 < x < 1,50$ (DE-OS 24 12 828). Das durch die DE-OS 20 35 212 bekanntgewordene, auf das Trägergerüst aufgesinterte poröse Substrat besteht aus metallischem Titan.

Alle Substratschichten bilden bei der Elektrolyse elektrisch nichtleitende Oxide an der Grenzfläche 40 zwischen dem im allgemeinen aus metallischem Titan bestehenden Gerüst und der Basis des Substrats, die eine mit der Betriebszeit zunehmende Passivierung der Anode und gegebenenfalls sogar das Ablösen der Substratschichten bewirken. Die Passivierungsschicht ist schliesslich auch Ursache dafür, dass vor einer Reaktivierung der passivierten Anode, das gesamte Substrat entfernt werden muss, wobei Edelmetalle 45 verloren gehen. Zur Verhinderung der Passivierung ist vorgeschlagen worden, zwischen dem metallischen Gerüst und dem die elektrochemisch aktiven Substanzen enthaltenden Substrat eine besondere Zwischenschicht anzutragen, die aus Mischoxiden mit den Valenzzahlen 4 und 3 und in den Oxiden dispergiertem Platin besteht (DE-OS 29 36 033). Diese Anoden haben eine vergleichsweise lange Lebensdauer, nachteilig ist aber ihre technisch aufwendige Herstellung.

Es besteht ein Bedürfnis, ein einfach herstellbares Substrat zur Aufnahme elektrochemisch aktiver 50 Substanzen zu schaffen, das ein guter Haftgrund für die Substanzen ist, sie gegen Kurzschlüsse sichert, bei Verwendung als sauerstoffbildender Anode die Ausbildung einer Passivierungsschicht wesentlich verzögert und mit geringem Aufwand reaktiviert werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist eine Anode für wässrige Elektrolysen, bestehend aus einem gegen den Elektrolyten und die Elektrolyseprodukte beständigen Gerüst, einem mit dem Gerüst verbundenen Titan 55 enthaltenden porösen Substrat und elektrochemisch aktiven Substanzen, die in den Poren des Substrats verteilt sind, dadurch gekennzeichnet, dass das poröse titanhaltige Substrat ausgehend von einem Pulvergemisch von Titan mit Nickel oder Chrom hergestellt ist, wobei der Anteil von Nickel oder Chrom 2 bis 20 Gew.% beträgt.

Die Erfindung geht auf die überraschende Erkenntnis zurück, das mit Chrom und/oder Nickel dotiertes Titan unter den Bedingungen wässriger Elektrolysen den Strom auch in anodischer Richtung transportiert, selbst wenn es keine elektrochemisch aktiven Substanzen enthält. Die Passivierung ist gegenüber Substraten aus Titan oder anderen passivierbaren Metallen oder Ventilmetallen stark vermindert. Anodische Metallaufösungen werden praktisch nicht beobachtet. Der Charakter der erfindungsgemäßen Schicht ist mit dem eines Edelmetalls vergleichbar.

Der Anteil der dem Titan zugesetzten Dotierungselemente beträgt 2 bis 20 Gew.%, besonders 2 bis 10 Gew.%. Unterhalb etwa 2 % ist die Wirkung der Dotierung klein, oberhalb 20 % kann es unter den Bedingungen Sauerstoff-entwickelnder Anoden zur partiellen Lösung der Dotierungsmetalle kommen. Zur Herstellung des dotierten Substrats können zum Beispiel Chrom und/oder Nickel in Form feiner Pulver mit pulverförmigem Titan gemischt und das Gemisch beispielsweise durch Flammespritzen auf das Gerüst aufgetragen werden. Unter diesen Bedingungen bilden sich nur begrenzt Mischkristalle aus Titan und dem Dotierungsmetall. Bei einem anderen Verfahren wird das mit einem temporären Binder versetzte Pulvergemisch auf das Gerüst gespritzt oder aufgepinselt und durch Erhitzen in inerter Atmosphäre eine poröse, mit dem Gerüst fest verbundene Sinterschicht gebildet. Beim Sintern können sich in grösserem Umfang Mischkristalle bilden, die aber bei Raumtemperatur thermodynamisch instabil sind und beim Abkühlen daher zerfallen. Die Funktionalität der dotierten Substrate ist von den verschiedenen Herstellungsverfahren praktisch unabhängig.

Die Dicke des Substrats beträgt vorzugsweise 0,2 bis 1 mm. Die Porosität kann z.B. 20 bis 60 Vol.-%, besonders 30 bis 50 Vol.-% betragen. Bei einer durchschnittlichen Porosität von ca. 40 Vol.-% hat das Substrat eine Aufnahmekapazität für die elektrochemisch aktiven Substanzen, die den bekannten wässrigen Elektrolysen angemessen ist. Zum Einbringen der aktiven Substanzen kann das Substrat mit Lösungen oder Suspensionen imprägniert werden, die diese Substanzen enthalten. Die Art der verwendeten elektrochemisch aktiven Substanzen wird in bekannter Weise durch die Elektrolysebedingungen bestimmt. Geeignet sind u.a. Platinmetalle, Oxide von Platinmetallen, Spinelle, Perowskite, β -Mangandioxid allein oder in Gemischen.

Erfindungsgemäße Anoden eignen sich besonders für die Chloralkali-Elektrolyse und für Elektrolysen, bei denen anodisch Sauerstoff erzeugt wird. Die Anoden haben eine lange Lebensdauer und ihre Reaktivierung ist besonders einfach, da bei der Elektrolyse offensichtlich keine, den elektrischen Strom nicht leitende Oxide gebildet werden. Nach einer Reinigung, z.B. durch Dampfstrahlen, wird die Anode durch das Einbringen elektrochemisch aktiver Substanzen in das poröse Substrat reaktiviert.

Die Erfindung wird nachfolgend beispielhaft erläutert:

35 Beispiel 1:

Titanbleche werden entfettet, sandgestrahlt und mit einem feinkörnigen Gemisch aus Titan- und Chrompulver beschichtet. Das Gemisch enthält 9 Gew.% Chrom und 91 Gew.% Titan (maximale Korngroesse 0,1 mm) und ist mit einer wässrigen Tyloselösung zu einer spritzfähigen Paste angeteigt. Mit einer Fliessbecherpistole wird eine 0,5 mm dicke Schicht auf die Bleche aufgetragen; die Bleche werden bei Raumtemperatur getrocknet und durch Erhitzen auf 1200 °C in Argon eine fest auf den Blechen haftende poröse Substratschicht erzeugt, deren Porosität etwa 25 Vol.-% beträgt.

Die Bleche werden in 50 x 100 mm grosse Abschnitte zerlegt und die Substratschichten wie folgt mit elektrochemisch aktiven Substanzen imprägniert:

- 45 a) Eine 40%ige wässrige Lösung von Mangan (II)-Nitrat wird auf das poröse Substrat aufgetragen und die Anode nach Trocknung zur Zersetzung des Salzes auf 300 °C erhitzt (Verweilzeit 10 min.). Nach fünfmaliger Wiederholung enthält die Anode etwa 300 g/m² β -MnO₂.
- b) Das Substrat wird mit einer Lösung enthaltend 48,17 mg H₂IrCl₆, 37,27 mg TaCl₅, und 278,2 mg Ethanol imprägniert und zur Zersetzung der Salze auf 550 °C erhitzt (Verweilzeit 10 min.). Nach viermaliger Wiederholung der Verfahrensschritte enthält das Substrat 23 g/m² IrO₂ und 2 g/m² TaO₂.
- 50 c) Das Substrat wird mit einer Lösung imprägniert, die 1,93 g RuCl₃, 7,23 g Butyltitannat, 1,43 g HCl und 7,31 g Butanol enthält. Die Anoden werden getrocknet, auf 520 °C erhitzt und die Verfahrensschritte dreimal wiederholt. Die Anode enthält dann verteilt in dem Substrat 11,8 g/m² RuO₂ und 21,3 g/m² TiO₂.

Zum Vergleich wurden Titanbleche ohne Substrate und Titanbleche mit nichtdotierten Substratschichten aus porösem Sintertitan mit den gleichen Mengen der elektrochemisch aktiven Substanzen beschichtet und unter den gleichen Bedingungen die Lebensdauer der Anoden in 20%iger Schwefelsäure bei Raumtemperatur gemessen.

Tabelle I5 Laufzeit sauerstoffentwickelnder Anoden

| | elektrochem. aktive Be- schichtung | Strom- Dichte kA/m ² | ohne Substrat | nicht- dotiertes Substrat | Chrom- dotiertes Substrat |
|----|--|---------------------------------------|------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| | a | 2 | 8 h | 550 h | 1728 h |
| 15 | b | 10 | 1074 h | 2701 h | 4000 h |
| | c | 2 | 113 h | 210 h | 501 h |

20

Beispiel 2:

auf Titanbleche wird durch Flammenspritzen eines 9 Gew.% Nickel- und 91 Gew.% Titanpulver enthaltenen Gemischs eine etwa 0,4 mm dicke Substratschicht aus dotiertem Titan aufgetragen. Die Korngrösse der Pulver ist kleiner als 0,05 mm. Wie in Beispiel 1 beschrieben werden die Substratschichten mit den Lösungen a, b und c imprägniert und vergleichend mit Anoden getestet, die die gleiche Menge elektrochemisch aktiver Substanzen aber kein Substrat bzw. kein dotiertes Substrat enthalten.

30

Tabelle II35 Laufzeit sauerstoffentwickelnder Anoden

| | elektrochem. aktive Be- schichtung | Strom- Dichte kA/m ² | ohne Substrat | nicht- dotiertes Substrat | Chrom- dotiertes Substrat |
|----|--|---------------------------------------|------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 40 | a | 2 | 8 h | 550 h | 906 h |
| | b | 10 | 1074 h | 2701 h | 3607 h |
| | c | 2 | 113 h | 210 h | 358 h |

45

50

Beispiel 3:

Die Passivierungsgeschwindigkeit verschiedener Anoden, die keine Beschichtungen mit elektrochemisch aktiven Substanzen aufweisen, wird in 20%iger Schwefelsäure bei Raumtemperatur und einer Stromdichte von 0,2 kA/m² gemessen. Indikator der Passivierung ist ein Anstieg der Zellenspannung auf 10 V.

55

Tabelle IIIPassivierung sauerstoffentwickelnder Anoden

5

| | Anode | Passivierungszeit (h) |
|----|--|-----------------------|
| 10 | Titanblech ohne Substrat | 0,03 |
| | Titanblech mit nichtdotiertem Substrat | 0,18 |
| 15 | Titanblech mit Substrat, dotiert mit 2 % Cr | 302 |
| | Titanblech mit Substrat, dotiert mit 10 % Cr | 410 |
| | Titanblech mit Substrat, dotiert mit 50 % Cr | 328* |
| | Titanblech mit Substrat, dotiert mit 2 % Ni | 500 |

20

*** Korrosion durch Chromauflösung**

25

Ansprüche

1. Anode für wässrige Elektrolysen, bestehend aus einem gegen den Elektrolyten und die Elektrolyseprodukte beständigen Gerüst, einem mit dem Gerüst verbundenen Titan enthaltenden porösen Substrat und elektrochemisch aktiven Substanzen, die in den Poren des Substrats verteilt sind, dadurch gekennzeichnet, dass das poröse titanhaltige Substrat ausgehend von einem Pulvergemisch von Titan mit Nickel oder Chrom hergestellt ist, wobei der Anteil von Nickel oder Chrom 2 bis 20 Gew.% beträgt.
2. Anode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Dotierungselemente 2 bis 10 Gew.% beträgt.
3. Anode nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke des porösen Substrats 0,2 bis 1,0 mm beträgt.
4. Anode nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Porosität des Substrats 20 bis 60 % beträgt.

45

Claims

50

1. An anode for aqueous electrolyses, consisting of a frame which is resistant to the electrolyte and to the electrolysis products, a titanium-containing porous substrate connected to the frame, and electrochemically active substances which are distributed in the pores of the substrate, wherein the porous titanium-containing substrate is prepared by starting from a powder mixture of titanium and nickel or chromium, the amount of nickel or chromium being 2 to 20% by weight.
2. An anode as claimed in claim 1, wherein the amount of the doping elements as 2 to 10% by weight.
3. An anode as claimed in claims 1 and 2, wherein the thickness of the porous substrate is 0.2 to 1.0 mm.
4. An anode as claimed in claims 1 to 3, wherein the porosity of the substrate is 20 to 60%.

55

Revendications

1. Anode pour électrolyses aqueuses, comprenant une charpente qui résiste aux électrolytes et aux produits de l'électrolyse, un substrat poreux contenant du titane, fixé à la charpente, et des substances électrochimiquement actives réparties dans les pores du substrat, caractérisée en ce que le substrat poreux contenant du titane est préparé à partir d'un mélange pulvérulent de titane et de nickel ou de chrome, la part du nickel ou du chrome étant de 2 à 20 % en poids.
- 5 2. Anode selon la revendication 1, caractérisée en ce que la quantité des éléments dopants est de 2 à 10 % en poids.
- 10 3. Anode selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que l'épaisseur du substrat poreux est de 0,2 à 1,0 mm.
- 15 4. Anode selon les revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la porosité du substrat est de 20 à 60 %.

20

25

30

35

40

45

50

55