



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102575363 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 01

(21) 申请号 201080042171. 0

(22) 申请日 2010. 09. 23

(30) 优先权数据

MI2009A001621 2009. 09. 23 IT

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 03. 22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/064081 2010. 09. 23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/036225 EN 2011. 03. 31

(73) 专利权人 德诺拉工业有限公司

地址 意大利米兰

(72) 发明人 C·厄戈赫 S·莫拉 A·L·安托齐

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 李跃龙

(51) Int. Cl.

C25B 11/04(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101525760 A, 2009. 09. 09,

GB 1307956 A, 1973. 02. 21,

US 4501803 A, 1985. 02. 26,

CN 85108341 A, 1987. 05. 20,

EP 0256673 B1, 1992. 01. 29,

Ann Cornell et al.. Ruthenium dioxide as cathode material for hydrogen evolution in hydroxide and chlorate solutions. 《Journal of the electrochemical society》. 1993, 第140卷 (第11期),

I. Zhitomirsky et al.. Ruthenium oxide deposits prepared by cathodic electrosynthesis. 《Materials Letters》. 1997, 第31卷 (第1-2期),

I. Zhitomirsky et al.. Ruthenium oxide deposits prepared by cathodic electrosynthesis. 《Materials Letters》. 1997, 第31卷 (第1-2期),

E. Kolawa et. al. Reactive sputtering of RuO₂ films. 《Thin solid films》. 1985, 第173卷 (第2期),

审查员 李茂营

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

具有受控晶态结构的电解工艺电极

(57) 摘要

本发明涉及具有基于钌微晶的催化涂层的电解工艺用的阴极, 该钌微晶具有落入 1-10nm 范围内的高度受控的尺寸。通过钌或钌氧化物层的物理气相沉积生产该涂层。

1. 用于析氢的电极, 包含具有表层催化涂层的金属基材, 该催化涂层含有金属或氧化物形式的钌微晶, 和中间涂层, 该中间涂层包含置于所述金属基材和所述催化涂层之间的氧化钌, 其中所述催化涂层具有 $1-5\text{g}/\text{m}^2$ 的钌的比负载, 且所述中间涂层具有 $5-12\text{g}/\text{m}^2$ 的钌的比负载, 其中所述金属或氧化物形式的钌微晶具有 $1-10\text{nm}$ 的平均尺寸, 而标准差不高于 0.5nm 。

2. 根据权利要求 1 所述的电极, 其中所述微晶的尺寸是 $1-5\text{nm}$ 。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的电极, 其中所述金属基材由镍制成。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的电极, 其中所述钌微晶是非化学计量比的氧化物的形式。

5. 生产根据权利要求 1-4 中任一项的电极的方法, 包括从钌靶材通过化学或物理气相沉积技术沉积所述催化涂层。

6. 根据权利要求 5 的方法, 其中所述物理气相沉积包括用反应气体同时氧化所述钌。

7. 根据权利要求 5 或 6 的方法, 其中在通过化学或物理气相沉积进行催化涂层的所述沉积之前是通过含有钌盐的水溶液的热分解沉积 RuO_2 中间涂层。

8. 根据权利要求 5 或 6 的方法, 其中在通过化学或物理气相沉积进行催化涂层的所述沉积之前是通过电镀技术沉积 RuO_2 中间涂层。

9. 根据权利要求 1-4 中任一项的电极在电解工艺中用于阴极析氢的用途。

具有受控晶态结构的电解工艺电极

技术领域

[0001] 本发明涉及电解工艺电极及其制造方法。

背景技术

[0002] 具有催化涂层的金属电极在电解应用中的用途是现有技术中已知的：配有基于贵金属或其合金的涂层的由金属基底（例如用钛、锆或其他贵金属、镍、不锈钢、铜或其合金制成的）构成的电极，用作例如在水或氯碱电解工艺中的析氢阴极。在电解析氢阴极的情况下，特别相关的是含有钌（以金属或更常见以氧化钌的形式），任选地在与贵金属氧化物混合物中。这种类型的电极可能通过要由适合的热处理所沉积的金属前体溶液的分解通过例如热工艺生产，或不常见的通过从适合的电解浴中电沉积。

[0003] 这些制备方法能够生产特征在于晶格参数可变性非常大的钌催化剂，呈现对析氢反应正常的催化活性，非完全地与微晶平均尺寸相关。通过热分解盐前体溶液生产的最好的催化剂能例如呈现约 10-40nm 晶体平均尺寸（标准差为 2-3nm），对于在该范围较低端的样品，相关的催化活性得到适中提高。

[0004] 在工业电解工艺中，电极的催化活性直接反应在电解槽的操作电压上，因而反应在能耗上。因此，对析气反应，例如对阴极析氢反应，得到具有提高的活性的催化剂是期望的。

发明内容

[0005] 发明人令人惊讶地观察到，如果在提供有表层催化涂层的金属基材上进行，析氢反应会以明显改善的动力学进行，该表层催化涂层含有金属或氧化物形式的钌微晶，具有非常降低和非常窄的晶格参数，例如 1-10nm，更优选 1-5nm 的尺寸，而标准差不高于 0.5nm。具有这些特征并具有通常的贵金属负载（例如 5-12g/m² 的钌，以金属表示）的催化剂，相对于现有技术中最好的催化剂，可以降低 20-30mV 的氢还原电位。在一个实施方案中，具有催化涂层（其具有 1-10nm，任选地 1-5nm 的微晶尺寸，而标准差不高于 0.5nm）的电极可以通过使金属基材例如镍基材经受钌的化学或物理气相沉积处理而获得，其中适当地控制这样的沉积以产生所需的晶格参数。可以例如通过作用于金属基材的温度、沉积工艺的真空度、在沉积阶段中轰击基材的离子等离子体的能量级、或各种可应用技术所特有的几个其它参数来调整微晶尺寸。在一个实施方案中，通过 IBAD 技术获得钌的物理气相沉积，在 10⁻⁶-10⁻³Pa 压力下提供等离子体的产生，在离子束辅助的等离子体作用下，从设置在沉积室中的钌金属靶材上提取钌离子，随后使用含有能量为 1000-2000eV 的钌离子的束对要处理的基材轰击。在一个实施方案中，IBAD 沉积室是双型的（dual type），在此之前是以较低能量水平（200-500eV）原位产生的氩离子轰击进行的基材清洁步骤。

[0006] 在一个实施方案中，通过磁场和射频电场的结合使用，或通过 DC 等离子体溅射技术提供高密度等离子体的产生，通过磁场和调制的直流电的结合使用提供高密度等离子体的产生，借助于 MPS（磁控等离子体溅射）技术获得钌的物理气相沉积。

[0007] 在一个实施方案中,在反应气体例如氧(从而产生所沉积钌的同时氧化)存在下借助于根据上述方法之一的物理气相沉积获得钌的物理气相沉积,该钌为氧化物例如非化学计量比的二氧化物的形式,其特征在于在常规工业电解条件下特别高的催化活性和稳定性。作为替代,可直接从氧化钌靶材沉积钌。

[0008] 发明人观察到,微晶尺寸和规则性对反应动力学的影响是显著的,特别是对于直接与工艺电解质接触的催化剂最外部分。因此,在一个实施方案中,析氢电极包含涂覆有二氧化钌中间催化涂层的基材,该二氧化钌能够电镀(galvanically)制备或通过前体盐的热分解制备,在其上施加由钌微晶构成的表层催化涂层,该钌为金属或氧化物形式,具有1-10nm,更优选1-5nm的尺寸,而标准差不高于0.5nm,其中这样的涂层能够通过化学或物理气相沉积制备。在一个实施方案中,中间催化涂层具有钌的5-12g/m²的比负载(以金属表示),表层催化涂层具有钌的1-5g/m²的比负载(以金属表示)。这能够具有允许通过更快和更便宜的方法,使用PVD或CVD技术仅沉积最外层来施加主要量的催化剂的优势,该最外层更会受到微晶的可控尺寸分布的益处的影响。

[0009] 在以下实施例中给出了发明人获得的一些最重要的结果,但其不意欲作为本发明范围的限制。

[0010] 实施例 1

[0011] 用金刚砂对1000mm×500mm×0.89mm尺寸的平坦化的镍200网状物进行喷砂处理,直到获得具有70 μm R_z值的受控粗糙度。然后,将喷砂的网状物放在20%沸腾HCl中蚀刻以消除可能的金刚砂残留。

[0012] 将这样处理过的网状物装载到提供有调节室和沉积室类型的磁控溅射装置中,该调节室在第一真空水平(通常为10⁻³Pa)下运行,该沉积室在高真空度下操作,其装配有钌金属靶材;当在沉积室中达到5.10⁻⁵Pa的真空水平时,在网状物和室壁之间使纯Ar等离子体的产生活化。在该阶段(旨在获得表面的完全清洁)完成时,在钌靶材之间使等离子体的产生活化(99% w/w,200W的额定功率,零反射功率),同时在氩气混合物中加入20%氧,由此建立10⁻¹Pa的动态真空;这引发了RuO₂层的反应沉积的起始。在沉积期间,使容纳网状物的样品架旋转以优化均匀性。在网状物的相反侧重复沉积,直到获得Ru的9g/m²的总负载,以金属表示。跨4cm²表面根据Scherrer调控的(mediated)微晶尺寸的离位测量显示了4.0nm的值。通过在样品的不同区域中重复测量,获得的标准差为0.5nm。在32%苛性钠中,在90℃温度下,在3kA/m²的电流密度下,检测到-930mV/NHE的析氢电位。

[0013] 实施例 2

[0014] 用金刚砂对1000mm×500mm×0.89mm尺寸的平坦化的镍200网状物进行喷砂处理,直到获得具有70 μm R_z值的受控粗糙度。然后,将喷砂的网状物放在20%沸腾HCl中蚀刻以消除可能的金刚砂残留。

[0015] 通过用HCl酸化的RuCl₃·3H₂O水醇溶液的热分解,将这样处理过的网状物用8g/m²的钌(以金属表示)活化。通过喷射和随后在开口炉中在480℃下热处理10分钟将溶液以四个涂次进行施加。在最后涂次之后,在同样的温度下进行1小时的最终热处理。

[0016] 然后,将预活化的网装载到与实施例1的装置相类的磁控溅射装置中。在沉积室中达到5.10⁻⁵Pa的真空水平时,在网和室壁之间使纯Ar等离子体的产生活化。在该表面清洁阶段完成时,在钌靶材之间使等离子体的产生活化(99% w/w,200W的额定功率,零反射

功率),同时在氩气混合物中加入 20%氧,由此建立 10^{-1} Pa 的动态真空;这引发了 RuO_2 层的反应沉积的起始。在沉积期间,使容纳网状物的样品架旋转以优化均匀性。在网状物的相反侧重复沉积,直到获得 Ru 的 $4\text{g}/\text{m}^2$ 的总负载,以金属表示。通过低角度 X-射线衍射技术进行的微晶尺寸离位测量显示出 $4.0\pm 0.5\text{nm}$ 的值。在 32%苛性钠中,在 90°C 温度下,在 $3\text{kA}/\text{m}^2$ 的电流密度下,检测到 $-930\text{mV}/\text{NHE}$ 的析氢电位。

[0017] 对比例 1

[0018] 用金刚砂对 $1000\text{mm}\times 500\text{mm}\times 0.89\text{mm}$ 尺寸的平坦化的镍 200 网状物进行喷砂处理,直到获得具有 $70\mu\text{m}$ R_z 值的受控粗糙度。然后,将喷砂的网状物在 20%沸腾 HCl 中蚀刻,以消除可能的金刚砂残留。

[0019] 通过用 HCl 酸化的 $\text{RuCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 水醇溶液的热分解将这样处理过的网状物用 $12\text{g}/\text{m}^2$ 的 Ru (以金属表示) 活化。通过喷射和随后在开口炉中在 550°C 下热处理 10 分钟将溶液以五个涂次进行施加。在最后涂次之后,在同样的温度下进行 1 小时的最终热处理。

[0020] 通过低角度 X-射线衍射技术进行的微晶尺寸的离位测量显示出 $20\pm 2\text{nm}$ 的值。在 32%苛性钠中,在 90°C 温度下,在 $3\text{kA}/\text{m}^2$ 的电流密度下,检测到 $-950\text{mV}/\text{NHE}$ 的析氢电位。

[0021] 对比例 2

[0022] 用金刚砂对 $1000\text{mm}\times 500\text{mm}\times 0.89\text{mm}$ 尺寸的平坦化的镍 200 网状物进行喷砂处理,直到获得具有 $70\mu\text{m}$ R_z 值的受控粗糙度。然后,将喷砂的网状物在 20%沸腾 HCl 中蚀刻,以消除可能的金刚砂残留。

[0023] 通过用 HCl 酸化的 $\text{RuCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 水醇溶液的热分解将这样处理过的网状物用 $13\text{g}/\text{m}^2$ 的 Ru (以金属表示) 活化。通过喷射并随后在开口炉中在 460°C 下热处理 10 分钟将溶液以五个涂次进行施加。在最后涂次之后,在同样的温度下进行 1 小时最终热处理。

[0024] 通过低角度 X-射线衍射技术进行的微晶尺寸的离位测量显示出 $16\pm 2\text{nm}$ 的值。在 32%苛性钠中,在 90°C 温度下,在 $3\text{kA}/\text{m}^2$ 的电流密度下,检测到 $-945\text{mV}/\text{NHE}$ 的析氢电位。

[0025] 对比例 3

[0026] 用金刚砂对 $1000\text{mm}\times 500\text{mm}\times 0.89\text{mm}$ 尺寸的平坦化的镍 200 网状物进行喷砂处理,直到获得具有 $70\mu\text{m}$ R_z 值的受控粗糙度。然后,将喷砂的网状物在 20%沸腾 HCl 中蚀刻,以消除可能的金刚砂残留。

[0027] 将这样处理过的网状物装载到与实施例 1 相似的磁控溅射装置中。在沉积室达到 $5\cdot 10^{-5}\text{Pa}$ 的真空条件时,通过电阻加热使样品温度为 450°C ,在网状物和室壁之间使纯 Ar 等离子体的产生活化。在该表面清洁阶段完成时,在钨靶材之间使等离子体的产生活化 (99% w/w, 200W 的额定功率,零反射功率),同时在氩气混合物中加入 20%氧,由此建立 10^{-1}Pa 的动态真空;这引发了 RuO_2 层的反应沉积的起始。在沉积期间,使容纳网状物的样品架旋转以优化均匀性。在网状物的相反侧上重复沉积,直到获得 Ru 的 $9\text{g}/\text{m}^2$ 的总负载 (以金属表示)。跨 4cm^2 表面根据 Scherrer 调控的微晶尺寸的离位测量显示了 35nm 的值。通过在样品的不同区域中重复测量,获得的标准差为 0.5nm 。在 32%苛性钠中,在 90°C 温度下,在 $3\text{kA}/\text{m}^2$ 的电流密度下,检测到 $-962\text{mV}/\text{NHE}$ 的析氢电位。

[0028] 上述描述不旨限制本发明,本发明可根据不同的实施方案来实施而不偏离本发明的范围,其程度是完全由所附的权利要求所确定的。

[0029] 本申请的说明书和权利要求书中,术语“包含 (comprise)”及其变体例如“包括”

和“含有”并不旨在排除其它元素或添加物的存在。

[0030] 本说明书中包括的文件、法案、材料、装置、题目等的讨论，仅出于提供关于本发明背景的目的。并不建议或代表任何或全部这些事情形成现有技术基础的一部分或在本申请的每个权利要求的优先权日前与本发明相关领域中的公知常识。