

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 96136089

※申請日期： 96-09-28 ※IPC 分類： C25B¹¹/₀₈ (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文) C25B¹¹/₁₀ (2006.01)

電解法用之陰極及其製法

CATHODE FOR ELECTROLYTIC PROCESSES

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

義商·第諾拉工業公司

INDUSTRIE DE NORA S.P.A.

代表人：(中文/英文) 吉安法蘭柯摩拉 / MORA, GIANFRANCO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

義大利米蘭市畢斯托費街 35 號

Via Bistolfi 35 - 20134 Milan, Italy

國籍：(中文/英文) 義大利 / IT

三、發明人：(共6人)

姓名：(中文/英文)

1. 安東茲 / ANTOZZI, ANTONIO LORENZO

2. 巴吉尼 / BARGIONI, CLAUDIA JENNIFER

3. 凱德拉拉 / CALDERARA, ALICE

4. 艾柯匹堤 / IACOPETTI, LUCIANO

5. 馬泰利 / MARTELLI, GIAN NICOLA

6. 厄格 / URGEGHE, CHRISTIAN

國籍：(中文/英文)

義大利 / IT

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

義大利 IT；2006/10/11；MI 2006 A 001947

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係關於電解法用之陰極，特別適於在鹼氯電解中釋出氫氣，包含鎳基體，設有塗料，包括保護區，含鈀，和實體上明顯的觸媒活化，含鉑或鈳，視情形混合高度氧化之金屬氧化物，以鉻或鐳之氧化物。

六、英文發明摘要：

The invention relates to a cathode for electrolytic processes, particularly suitable for hydrogen evolution in chlor-alkali electrolysis, consisting of a nickel substrate provided with a coating comprising a protective zone containing palladium and a physically distinct catalytic activation containing platinum or ruthenium optionally mixed with a highly oxidising metal oxide, preferably chromium or praseodymium oxide.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於電解法用之電解，尤指在工業電解法中適於釋放氫之陰極。以下參照鹼氣電解，為典型之工業電解法。在陰極釋氫，但本發明不限於特殊用途。

【先前技術】

在電解法工業上，競爭與不同因素有關，主要是能量消耗減少，與製程電壓直接關聯；此點可評斷針對在各種組份內加以減少之許多努力，例如歐姆降，視製法參數而定，諸如溫度、電解質濃度和電極間隙，以及陽極和陰極過電壓。陽極過電壓的問題更具關鍵性，過去的解決方式是，逐漸發展精緻的催化性陽極，起先基於石墨，稍後為鈦基體，塗以適當觸媒，以鹼氣電解情況而言，特別針對降低釋氫過電壓。反之，以未催化的抗化學材料（例如碳鋼）製電極自然可得之陰極過電壓，長久以來已被接受。然而，市場日漸需要高苛性生成物濃度，就腐蝕觀點言，使用碳鋼陰極也無能為力；此外，能量成本上升，採用觸媒日見方便，且便於陰極釋氫。技術上避免此等需要之已知最通常解決方案，是使用鎳基體，抗化學性比碳鋼強，並使用基於氧化鈦或鉑之催化性材料。例如 US 4,465,580 和 4,238,311 號揭示鎳陰極，設有氧化鈦塗料，混合氧化鎳，久已構成前一代碳鋼陰極較貴但技術上較佳之選項。惟此等陰極受到使用壽命有限的影響，可能是因塗料對基體粘著不良之故。

催化性塗料對鎳基體粘性之實質改良，是由 EP 298 055 號揭示的陰極所引進，包括鎳基體，以鉑或其他貴金屬和銻化合物加以活化，同時或依序施用，並經熱分解，以獲得基於鉑或其他貴金屬之催化性塗料，可藉銻稀釋，或在較佳具體例中，塗以多孔性銻層，具有保護性功能；銻的任務事實上破壞可能鐵為本之雜質，後者證明有害貴金屬觸媒活性。

EP 298 055 號陰極雖然改進優於先前技術，其在電解條件下展示的催化活性和穩定，尚不足今日工業製法上所需；具體而言，EP 298 055 號之塗料有受到工廠故障情況下典型發生的偶然電流逆流，而嚴重損害的傾向。

【發明內容】

本發明之一目的，在於提供工業電解法，尤指陰極釋氫的電解法用之一種新穎陰極組成物。

本發明次一目的，在於提供工業電解法用之一種陰極組成物，其催化活性比先前技術的配方為高。

本發明另一目的，在於提供工業電解法用之一種陰極組成物，其特徵為，在通常製法條件下，比先前技術的配方更耐久。

本發明又一目的，在於提供工業電解法用之一種陰極組成物，對意外之電流逆流的容忍性，比先前技術的配方還要高。

上述和其他目的由下述會更為明晰，下述無意限制本發明，本發明範圍悉依所附申請專利範圍為準。

本發明第一要旨，包含電解法用之一種陰極，特別適合應用在氯化鹼金屬鹽水之電解（鹼氣法），在鎳基體上所得，具有塗料，包括二獨特區域，第一區域包括鈮和視需要之銀，並具有保護性功能，特別針對電流入侵現象（保護區），而第二活性區包括鉑和 / 或鈦，視需要混合少量銻，對陰極釋氫具有催化性功效（活化區）。活化區所得鉑和鈦以及保護區所得鈮和銀，可至少部份以氧化物形式呈現；在本說明書中，指定元素之存在無意限制於金屬形式或零氧化狀態。在本發明第一較佳具體例中，鈮是包含在一獨特層，介於鎳基體和含有釋氫用基於鉑和 / 或鈦等觸媒的外活化層之間。在本發明第二較佳具體例中，鈮以島型隔離，分散在含鉑和 / 或鈦質的釋氫用觸媒之活化層內。

由科學文獻已知，雖然鈀有某種程度適於催化陰極釋氫，但精於此道之士顯然可知，在本發明配方可得更具活性之催化處，預防在鈀處發生明顯之釋氫。鈀反而對本發明陰極之增進使用壽命，有出乎意外的效應，尤其是在相關電解池意外故障致重複電流逆流情況下。本發明不欲限於特別理論，可假設在正常電解操作情況下，鈀（尤其是加上銀）形成氫化物，遇電流逆流即離子化，防止陰極電位升高至足以引起鈳和鈀的重大解離現象，鈀或甚至更好是鈀 / 銀混合物，即有可逆性氫海綿的行為，一旦恢復正常功能性條件（自行氫化效應），即能夠釋出在逆流情況時離子化之氫。在一較佳具體例中，宜使用 20%Ag 莫耳鈀 / 銀混合物，但 Ag 莫耳濃度可在 15-25% 範圍，仍然顯示最佳自行氫化功能性。

在一較佳具體例中，本發明陰極之催化性組件，基於鈀和 / 或鈳，並視情形含少量銻，在陰極放電條件下，添加以高度氧化能力的氧化物形式存在之元素，加以穩定。事實上，意外觀察到，添加像 Cr 或 Pr 等元素，可保存觸媒活性，同時有助於其穩定性；例如添加 Pr，以 1:1 莫耳比為佳（或在任何情況下，較佳莫耳比 1:2 至 2:1），至於 Pt，證明特別有效。以氧化鈳質活化時，亦觀察到如此有利效應。事實上，證明特別適於此功能之鏷，可假設能夠形成具有高度氧化力的氧化物之其他稀土屬元素，可一般適於對鈀或鈳質觸媒賦予穩定性。

在本發明特別適於形成鹼氣法用的陰極之一具體例中，鏷基體（例如網、拉撐或打孔片材，或技術上稱為百葉窗的平行斜條配置）具有雙重塗料，包括催化性層，含 0.8 至 5 g/m² 貴金屬（活化區），和保護區，含 0.5-2 g/m² Pd，可視需要混合 Ag，不論是在催化活化層和基體間之中間層形式，或是分散於催化活化層內之島型。本發明催化性塗料之貴金屬加載，旨在使鈀和 / 或鈳的含量，視需要加少量銻，具體而

言，銑含量以活化區內總體貴金屬含量之 10-20% 重量為佳。

本發明陰極之製備是特別精緻的作業，尤其是關於此等具體例，即活化區重疊於含鈮中間層組成之保護區；該中間層固定於鎳基體事實上最佳，其製備如技術上所知，從鈮母質開始，視需要混合銀母質，在例如硝酸等酸性溶液中。如此一來，基體之鎳進行某種表面上的溶解，隨後熱分解引起形成鎳和鈮氧化物混合相，在形態特性上與下層之鎳基體可特別相容；因此，中間層的粘性最佳。另一方面，使用醇溶液，尤其是氫化醇溶液時，活化層隨後沉積，證明意外地更佳；在特佳具體例中，為製備鎳基體上之陰極，包括形成中間層之保護區，製成二種不同溶液，第一種為 Pd 母質，例如硝酸 Pd (II) 之水溶液，以硝酸加以酸化，並視需要含 Ag 母質；第二種為氫化溶液，例如含二胺基二硝酸 Pt (II)，或硝醯基硝酸 Ru (III)，視需要添加少量銑母質，例如氯化 Rh (III)，和視需要之 Cr (III) 或 Pr (III) 或其他稀土屬氯化物，例如呈 2-丙醇、丁香醇和水混合物。二種溶液各從含鈮水溶液開始，施以多次塗佈，例如 2 至 4 次，二次塗佈之間進行分解熱處理（典型上在 400 至 700°C 溫度，視選用之母質而定）。施以第二溶液之最後塗佈後，最後熱處理就過電壓、耐久和電流逆流容忍度方面，提供高效能之陰極。上述母質特別適於獲得在有限溫度進最後熱處理之陰極，其特徵為，總體可接受的成本，以及對基體之粘性而言，亦為最佳效能，惟使用其他母質，不悖本發明範圍。

提供保護區形成在活化區內富鈮島型之陰極具體例製法，宜以鈮、鈦和 / 或鉑之同樣母質，施以多次塗佈，例如 2 至 4 次，並視需要加另外金屬，諸如鉻、鎳或其他稀土屬，也是在氫化醇溶液內為佳，更好是 2-丙醇、丁香醇和水混合物組成，每次塗佈後，隨即在 400 和 700°C 之間進行熱處理。此法優點是，在正常條件下不可能與鉑和鈦形成鈮合

金，因為此等元素之金屬晶格不同，以致實體上有截然不同之保護區和活化區；富鈀相（保護區）傾向於在活化區內以島型隔離，作為較佳吸收氫處，尤其是在偶爾電流逆流現象時可用。

【實施方式】

本發明由下述實施例即可更為明瞭，惟實施例無意做為本發明範圍之限制。

實施例 1

厚 1 mm 的 30 cm × 30 cm 鎳網，呈長斜方形網目（4 × 8 mm 對角線），經技術上已知之噴砂、脫脂和洗濯等步驟，塗以硝酸 Pd (II) 和 AgNO₃ 水溶液三次，以硝酸加以酸化，每次塗佈後在 450°C 進行 15 分鐘之熱處理，直至獲得 0.92 g/m² Pd 和 0.23 g/m² Ag 之沉積物。在所得鈀-銀層上，塗四次氫化醇溶液內之二胺基二硝酸 Pt (II)，含 25% 重量之 2-丙醇、30% 丁香醇和 45% 水，每次塗後在 475°C 進行 15 分鐘熱處理，直至獲得 2 g/m² Pt 沉積物。

如此所得陰極的催化活性，係由隔膜型氯化鈉鹽水電解池（在溫度 90°C 和電流密度 6 kA/m²，產生 32% NaOH），與先前技術之陰極（由類似鎳網組成，以 EP 298 055 號之實施例 1 揭示之 Pt-Ce 塗料活化，當量 Pt 負載為 2 g/m²）比較決定。

在 8 小時測試過程中，二者均裝設當量鈦陽極，塗佈鈦和鈦氧化物之電解池電壓，保持穩定，本發明陰極大約在 3.10 V 值，而 EP 298 055 號之陰極為 3.15 V。

二陰極之逆流容忍度，以標準循環式電壓計測試，在特定製程條件比較，輪流從 -1.05 V/NHE 極化至 +0.5 V/NHE 再回來，掃描率 10 mV/s，直至觀察到失活為止（陰極電位在 3 kA/m² 超過 -1.02 V/NHE 值，即喪失催化活性）。

在此項測試之後，本發明陰極顯示在特定實驗條件下，容忍 25 次逆流，相對地，先前技術的陰極 4 次。

測試證明本發明陰極對逆流之容忍度，比先前技術高，至少催化活性可媲美；凡精於此道之士亦知，對逆流容忍度較高，可靠表示在通常操作條件之總體耐久性較佳。

實施例 2

厚 1 mm 的 30 cm × 30 cm 鎳網，呈長斜方形網目（4 × 8 mm 對角線），經技術上已知之噴砂、脫脂和洗濯步驟，塗以硝酸 Pd (II) 水溶液三次，以硝酸加以酸化，每次塗佈後，在 450°C 進行 15 分鐘熱處理，直至獲得 1 g/m² Pd 沉積物。在所得鈹層上，塗四次氫化醇溶液，由 25% 重量 2-丙醇、30% 丁香醇和 45% 水組成，含二胺基二硝酸 Pt (II) 和硝酸 Pr (III) 呈 1:1 莫耳比，每次塗後，在 475°C 進行 15 分鐘熱處理，直至獲得 2.6 g/m² Pt 和 1.88 g/m² Pr 之沉積物。

所得陰極的催化活性，以實施例 1 同樣測試決定，與先前技術之陰極（由類似鎳網組成，以 Pt-Ce 塗料活化，如 EP 298 055 號實施例 1 所載，當量 Pt 負載為 2.6 g/m²）比較。

在 8 小時測試過程中，電解池電壓保持穩定，本發明陰極大約在 3.05 V 值，而 EP 298 055 號之陰極為 3.12 V。

二種陰極對逆流之容忍度，與實施例 1 之標準循環式電壓計測試比較。

測試後，本發明陰極顯示在特定實驗條件下容忍 29 次逆流，而先前技術之陰極為 3 次。

實施例 3

厚 1 mm 的 30 cm × 30 cm 鎳網，呈長斜方形網目（4 × 8 mm 對角線），經技術上已知之噴砂、脫脂和洗濯步驟，塗以由 25% 重量 2-丙醇、30% 丁香醇和 45% 水組成之氫化醇溶液五次，溶液內含硝酸 Pd (II)、二胺基二硝酸 Pt (II) 和硝酸 Cr (III)，每次塗後，在 475°C 進行 15 分鐘熱處理，直至獲得 2.6 g/m² Pt、1 g/m² Pd 和 1.18 g/m² Cr 之沉積物。

所得陰極之催化活性，是以前述實施例之同樣測試決

定，與先前技術之陰極（由類似鎳網組成，以 EP 298 055 號實施例 1 揭示之 Pt-Ce 塗料活化，當量 Pt 負載為 3.6 g/m^2 ）比較。

在 8 小時測試過程中，電解池電壓保持穩定，本發明陰極大約在 3.05 V 值，而 EP 298 055 號之陰極為 3.09 V。

二種陰極對逆流之容忍度，利用先前實施例之標準循環式電壓計測試加以比較。

測試後，本發明陰極顯示在特定實驗條件時可容忍逆流 20 次，而先前技術之陰極是 4 次。

實施例 4

厚 1 mm 的 30 cm × 30 cm 鎳網，呈長斜方形網目（4 × 8 mm 對角線），經技術上已知的噴砂、脫脂和洗濯步驟，塗含硝酸 Pd (II)、二胺基二硝酸 Pt (II)、氯化 Rh (III) 和硝酸 Pr (III)，用硝酸加以酸化之水溶液五次，每次塗後，在 500°C 進行 12 分鐘熱處理，直至獲得 1.5 g/m^2 Pt、 0.3 g/m^2 Rh、 1 g/m^2 Pd 和 2.8 g/m^2 Pr 之沉積物。

所得陰極之催化活性，利用前述實施例之同樣測試決定，與先前技術之陰極（由類似鎳網組成，以 EP 298 055 號之實施例 1 所揭示 Pt-Ce 塗料活化，Pt 負載為 3 g/m^2 ）比較。

在 8 小時測試過程中，電解池電壓保持穩定，本發明陰極大約在 3.02 V 值左右，而 EP 298 055 號之陰極為 3.08 V。

二種陰極對逆流容忍度，利用前述實施例之標準循環式電壓計測試比較。

此項測試之後，本發明陰極顯示在特殊實驗條件容忍逆流 25 次，而先前技術陰極才 4 次。

前述無意限制本發明，本發明可按照不同具體例使用，不違其範圍，而其程度悉依所附申請專利範圍加以界定。

本案說明書及申請專利範圍中，「包括」及類似詞語，並不排除其他元素或添加物存在。

十、申請專利範圍：

1.一種電解法用之陰極，包括鎳基體，設有塗料，塗料包括二實體分別區，即保護區和催化性活化區，其中該保護區含鈹，而該活化區含鉑和 / 或鈳觸媒，供釋氫之用者。

2.如申請專利範圍第 1 項之陰極，其中該保護區內之鈹，與銀混合，呈 15 至 25% 莫耳比者。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之陰極，其中該保護區由中間層組成，與鎳基體接觸，而該活化區由外催化性層組成者。

4.如申請專利範圍第 1 項之陰極，其中該釋氫用之觸媒又包括選自包含鉻和稀土屬的額外元素之至少一種氧化物者。

5.如申請專利範圍第 1 或 2 項之陰極，其中包括鈹之該保護區，由分散於該活化區內之島組成者。

6.如申請專利範圍第 5 項之陰極，其中該釋氫用之觸媒又包括選自包含鉻和稀土屬的額外元素之至少一種氧化物者。

7.如申請專利範圍第 4 或 6 項之陰極，其中該額外元素係鏷，而 Pt:Pr 莫耳比為 1:2 至 2:1 者。

8.如申請專利範圍第 1 項之陰極，其中以元素表示的 Pd 特殊負載為 0.5 至 2 g/m²，而以元素表示的 Pt 和 Ru 特殊負載為 0.8 至 5 g/m² 者。

9.如申請專利範圍第 1 項之陰極，其中該活化區含鈹的特殊負載為，該活化區內總體貴金屬負載之 10-20% 者。

10.一種申請專利範圍第 1 項陰極之製法，包括下列步驟：

—製造一種水溶液，含有至少一種熱分解性 Pd 化合物；

—製造一種氫化醇溶液，含有至少一種熱分解性 Pt 和 / 或 Ru 化合物；

—該水溶液分多次循環施加於鎳基體，在每次循環後，進行分解熱處理，直至獲得含鈹沉積物；

—該氫化醇溶液分多次循環施加於該含鈀沉積物，在每次循環後，進行分解熱處理，直至獲得 Pt 和 / 或含 Ru 沉積物者。

11.如申請專利範圍第 10 項之製法，其中該水溶液含硝酸 Pd (II) 者。

12.如申請專利範圍第 10 或 11 項之製法，其中該氫化醇溶液在 2-丙醇、丁香醇和水之混合物內，含 Pt (II) 和 / 或 Ru (III) 之至少一化合物者。

13.如申請專利範圍第 12 項之製法，其中該 Pt (II) 化合物係二胺基二硝酸 Pt (II)，而該 Ru (III) 化合物為硝醯基硝酸 Ru (III) 者。

14.一種申請專利範圍第 4 項陰極之製法，包括如下步驟：

—製造一種水溶液，含至少一種熱分解性 Pd 化合物；

—製造一種氫化醇溶液，含至少一種 Pt 和 / 或 Ru 熱分解性化合物，以及選自包含鉻和稀土屬的一種元素之至少一化合物，該化合物係熱分解性；

—該水溶液分多次循環施加於鎳基體，在每次循環後，進行分解熱處理，直至獲得含鈀沉積物；

—該氫化醇溶液分多次循環施加於該含鈀沉積物，每次循環後，進行分解熱處理，直至獲得一種沉積物，含 Pt 和 / 或 Ru，與選自包含鉻和稀土屬的一種元素之至少一氧化物混合者。

15.如申請專利範圍第 14 項之製法，其中水溶液含硝酸 Pd (II) 者。

16.如申請專利範圍第 14 或 15 項之製法，其中該氫化醇溶液係在 2-丙醇、丁香醇和水之混合物中含 Pt (II) 和 / 或 Ru (III) 之至少一化合物，以及選自包含鉻和稀土屬的一種元素之至少一化合物者。

17.如申請專利範圍第 16 項之製法，其中該 Pt (II)和 / 或 Ru (III) 之至少一化合物，係二胺基二硝酸 Pt (II)或硝醯基硝酸 Ru (III)，而該選自包含鉻和稀土屬的一種元素之至少一化合物，係硝酸 Pr (III)或硝酸 Cr (III)者。

18.一種申請專利範圍第 5 或 6 項陰極之製法，包括下列步驟：

—製造氫化醇溶液，含 Pd 之至少一熱分解性化合物，以及 Pt 和 / 或 Ru 之至少一化合物，該化合物均為熱分解性；

—該溶液分多次循環施加於該溶液，每次循環後，進行分解熱處理，直至獲得含 Pt 和 / 或 Ru 之沉積物，和分隔之含鈹島者。

19.如申請專利範圍第 18 項之製法，其中該溶液又含有選自鉻和稀土屬的一種元素之至少一種化合物者。

20.如申請專利範圍第 18 或 19 項之製法，其中該溶液又含有 Ag 之至少一化合物，以及含 Ag 之分隔島者。

21.如申請專利範圍第 18、19 或 20 項之製法，其中該 Pd 之至少一化合物係硝酸 Pd (II)，而該 Pt 和 / 或 Ru 化合物係二胺基二硝酸 Pt (II)或硝醯基硝酸 Ru (III)者。

22.如申請專利範圍第 19、20 或 21 項之製法，其中該選自包含鉻和稀土屬的一種元素之至少一化合物，係硝酸 Pr (III)或硝酸 Cr (III)者。

23.一種鹼金屬氯化物鹽水電解用之電解池，含有申請專利範圍第 1 項之至少一種陰極者。