

申請日期： 91.2.22 案號： 91103090 公告

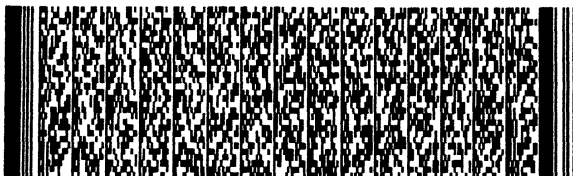
類別： C25 B11/04

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

583344

一、發明名稱	中文	氧去極化陰極用之新穎電催化性組成物
	英文	NEW ELECTROCATALYTIC COMPOSITION FOR OXYGEN-DEPOLARISED CATHODE
二、發明人	姓名 (中文)	1. 馬特力 2. 費德利可
	姓名 (英文)	1. Martelli, Gian Nicola 2. Federico, Fulvio
	國籍	1. 義大利 2. 義大利
	住、居所	1. 義大利維莫卓恩市克德納路59號 2. 義大利帕森查市史卡拉里尼路4號
三、申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 義商·第諾拉電極公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. De Nora Elettrodi S. p. A.
	國籍	1. 義大利
	住、居所 (事務所)	1. 義大利米蘭肯席1號
	代表人 姓名 (中文)	1. 葛山尼卡
	代表人 姓名 (英文)	1. Gazzaniga, Renato



本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

義大利 IT

2001/02/28 MI2001A 000402

有

本案經本局准予受理

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

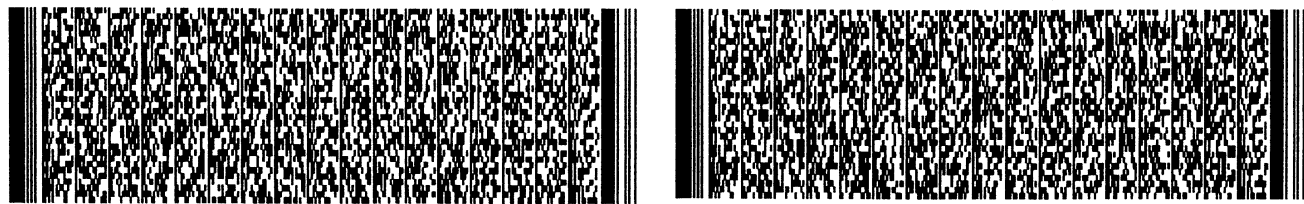
無



五、發明說明 (1)

許多重要的工業製法都會產生鹽酸副產品，其中有些最有關係的是氯乙烯的合成，聚合成聚氯乙烯(稱為PVC)，而異氰酸酯與各種乙醇類反應，合成產生聚胺酯類，廣用於胞孔式泡綿，和高品質油漆。由於PVC和聚胺酯預見在未來數年當中生產會穩定成長，容易料想到市場無法吸收如此增加的鹽酸量(鹽酸最重要的用途，值得一提的是，在板和管的酸洗之冶金領域，以及油井鑽探領域)。為克服此等問題，更糟的是增加運輸困難，有些異氰酸酯的生產工廠把副產品運送到附近的氯乙烯生產工廠，設有氧氯化單位，能夠把酸、乙烯和氧的混合物，轉化為二氯乙烷，再轉型為氯乙烯。然而，此項解決方式離滿意還遠，因為實際上使異氰酸酯工廠淪為氯乙烯生產工廠的附庸(為了定期和不定期保養要同時停工，PVC市場賦予的生產率，其周期不一定與聚胺酯相符)。在此景況下，鹽酸電解並隨後把氯再循環，比過去引起更大興趣：此項技術有時稱為Hoechst-Bayer-Uhde法，應用於一些工業工場。電流密度 4 kA/m^2 時，能耗量等於每噸氯 1500 kwh ，始終被視為高到對經濟不利，資本投資亦相當可觀。事實上此等負擔特別重，因為電解槽的構造材料為石墨，或石墨-聚合性黏合劑複合物，呈板狀。

以降低能耗量為目的，倡議(通用電機公司)Hoechst-Bayer-Uhde技術所用釋氫陰極，改用耗氧陰極，以下稱去極化氧陰極。此項更歡達成之優點包含電池的電壓較低，相當於每噸氯降低耗能至 $1000-1100 \text{ kw}$ ，此數值使其可在



五、發明說明 (2)

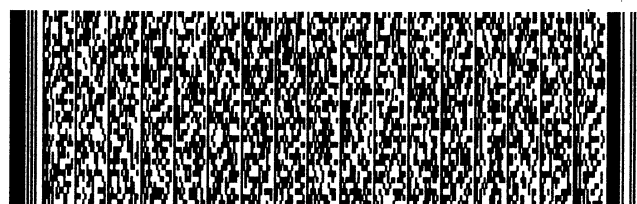
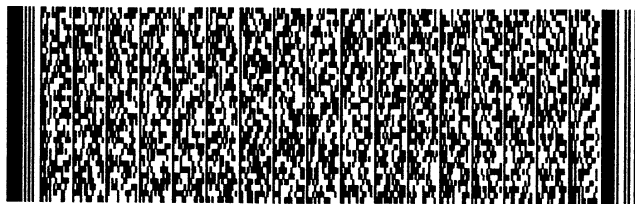
工業上廣為應用。石墨質材料所需高額投資代表之其他障礙，利用 US 5,770,035 所倡議加設可完全由鈦或鈦合金構成之去極化陰極的電解電池設計，即可視同已告克服。

在最有效的具體例內，氧去極化陰極之由碳或碳纖之多孔性基材構成，例如 TGH Toray 或 PWB-3 Zoltek，一面塗以流水性碳粉（例如乙炔黑）和惰性聚合性黏合劑（諸如聚四氟乙烯、PTFE）之混合物。在此層上再施加一層催化性粉末和惰性黏合劑之混合物，諸多 PTFE 或離聚物，杜邦公司產銷之 Nafion[®]，催化性粉末則由觸媒粒構成，更好是分散和承載於諸如 Vulcan XC-72 碳粒上的觸媒。最有名且最具活性的氧還原觸媒，係鉑族金屬，尤其是鉑本身，實際上廣用於製造燃料電池的氧電極。

然而，當含有已知觸媒的去極化陰極，安裝於工業級鹽酸電解電池內，即含有在製造過程中不免要溶入的雜質，必須面對二項嚴重的問題，即停工期間鉑或等效金屬的腐蝕，以及觸媒粒表面吸收雜質造成活性逐漸喪失。

第一個問題，即腐蝕問題，可在停工期間藉氧改換氮，並維持電池在保護性電流下，而告解決：顯然該項措施使工廠操作複雜化，為操作者所稚不欲接受。此外，顯然在緊急停工時，上述程序不適用，因而涉及觸媒劣化。

二個問題都可由 US 6,149,782 號所述新種觸媒徹底解決。由可能不合化學計量的銨和硫化物 (RhS_x) 構成（以下簡稱硫化銨）之此觸媒，可按 US 6,149,782 號實施例 1 所述製得，即由含有諸如 Vulcan XC-72 碳粉上有硫化氫的可



五、發明說明 (3)

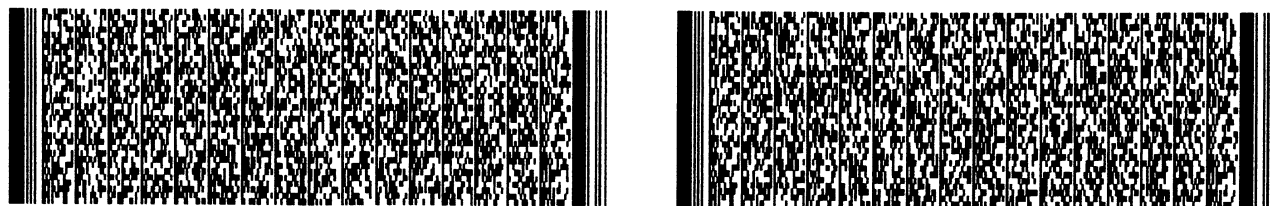
溶性銻化合物之溶液沉析，接著加熱處理。所得硫化銻在計劃或緊急停工當中，本質上有抗蝕性，故不需應用上述程序（氧換氫，使用保護電流）。此外，硫化銻即使在工業級酸通常所含雜質存在下，可保持催化活性不變；此項有益行為可能是由於觸媒的特殊電子結構，並造成雜質吸收能量減少，得以維持氧還原反應實質可得之催化所在。

然而，為了減少資本投資，在超過 3 kA/m^2 的電流密度，例如 $4-6 \text{ kA/m}^2$ 範圍操作鹽酸電解池時，氫的形成明顯，而與氧進料明顯。尤其是氫量明顯隨電流密度提高而遞增：此項事實逼使電解廠的操作限定在較為中等的電流密度，以免氧內所含氫會到達爆炸限度。

從上述可得結論，雖然腐蝕和雜質引起的催化活性喪失等問題，使用硫化銻為去極化陰極之觸媒可獲得實質解決，乃必須進一步改善氫形成的問題，以便電解廠可在高電流密度作業，減少資本投資。

本發明之目的，在於改進工業級鹽酸之電解，尤其是解決現有技術上已知對氧去極化陰極有不良影響的氫形成問題：此結果係藉用含硫化銻的氧去極化陰極，以及鉑族金屬（最好是鉑本身）作為觸媒所達成。鉑可在觸媒層內與硫化銻以均勻方式混合，或作為另一層施加，介置於疏水性層和觸媒層之間，或更通常是另一層局部在有硫化銻存在的對立面之去極化陰極表面。

第1圖代表氧去極化陰極分別在 50°C 與 0.5M 硫酸或 1M 鹽酸接觸時，電位 / 電流密度關係。



五、發明說明 (4)

第2圖表示由裝設有基於硫化銻原樣和加5%鉑的氧去極化陰極之二電池，在相較條件下，所得極化曲線間之比較。

尤其是在第1圖中，(1)表示Pt陰極在intentiodynamic條件下，在0.5M硫酸內之極化曲線，(2)表示同樣陰極，仍然在intentiodynamic條件下，在1M鹽酸內之極化曲線。

第2圖表示裝設分別含有(3)硫化銻和(4)硫化銻+5%鉑，並在50°C以15%以下的控制濃度(12-14%)，加料鹽酸，和加1 atm純氧之去極化陰極，二類似電池之電池電壓/電流密度關係。

以下所報實驗資料，係由上舉US 5,770,035號所述電池(裝有離交換膜，尤指Nafion® 324膜)所得。若裝設含硫化銻的氧去極化陰極，並加1 atm純氧的工業級鹽酸電解池，以高電流密度操作(表示超出3 kA/m²)，則顯著形成氫，與氧混合。氫出現在電池電壓顯示在1.45伏特以上，其量隨電流密度上升而遞增，由表1所集資料可明證。

表1 HCl工業級, 12-14%, 60°C

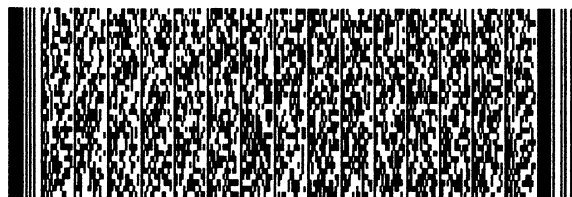
電流密度 (kA/m ²)	電池電壓 (V)	H2含量 (ppm)
3	1.22	0

五、發明說明 (5)

4	1.35	0
5	1.48	100
5.5	1.56	400
6	1.62	1000

表1內所列資料係由US 6,149,782號實施例1所述製成，在Vulcan XC-72活性炭上含30%硫化銻的氧去極化陰極(銻以金屬計總計1 mg/cm²)，與離子交換膜Nafion[®]324接觸，而陽極由鈦擴張網塗佈二氧化鈦電催化膜組成，並與隔膜本身保持相隔2 mm之電池集得。此電池加料鹽酸，在60°C濃度保持在15%以下(12-14%)。

此行為的理由可能緣於氯化物對氧還原動力的負反應，如第1圖所示。此圖表示鉑族陰極之電位/電流密度關係，第一種情況陰極浸在0.5M硫酸溶液內，第二種情況浸在1M鹽酸溶液內，在55°C以1 atm純氧冒泡。圖中所列電流值為負號，按照通常慣例，此符號指陰極電流。可容易看出，在同樣操作條件下(總酸度、溫度、壓力)，硫酸根離子改為氯化物離子，會顯著壓抑氧還原之動力：事實上，在同樣電流密度時，過電壓實質上較高，尤其是電位出現敏銳移至陰極方向。更特殊的是，在高電流密度時，氧還原用電位降到釋氫範圍內(大約 ≤ 0 伏特NHE)。在硫酸內

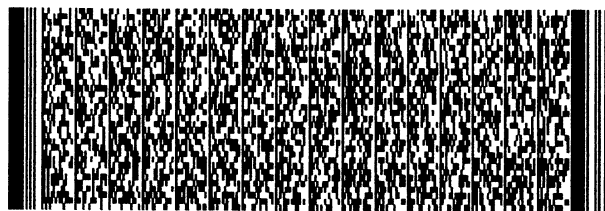


五、發明說明 (6)

同樣電流時，氧還原的動力更為有效率，而相對應電位留在明顯在釋氫區域以上的範圍內。第1圖的資料是有三電極的實驗室電池內獲得，三電極分別作業電極（在此情況為鉑片材）、參攷電極和抗衡電極；正如精於此技藝人士所知，此種電池得以直接測試操作電極之電化學電位，作為電流密度的函數，而不止是電池全面電壓，是US 5,770,035號所述電解池唯一可測值。

實質上重複第1圖的行為，惟鉑片改為石墨板塗以硫化銻和PTFE的混合物，按照US 6,149,782號實施例3所述程序，在350°C燒結。硫化銻是按照同一參攷資料的實施例1所述製成，尤其是最後熱處理是630°C的惰性氛圍內進行。

本發明人等茲發現電催化層內含有觸媒之氧去極化陰極，同時包括US 6,149,782號之硫化銻，和鉑族金屬，安裝在電解池內，加料工業級塩酸時，意外地即使在高電流密度（例如4-6 kA/m²）也可作業把氫釋放入氧內減到最少。鉑族金屬尤指鉑本身。硫化銻以奈米微粒存在為佳，平均粒徑為10-100奈米，以30重量%承載於例如Vulcan XC-72的活性炭上；鉑也是承載於活性炭上為佳，其粒徑平均和硫化銻相同，更好是大些（200-500 nm），代表催化活性和化學安定性間之妥協。以金屬表示的銻，和鉑之總負載，大約固定在1 mg/cm²周圍。然而，總負載可大為減少，不過低於0.5 mg/cm²並不特別有利，要考慮到催化活性較低，以致電池電壓較高（耗電力較大），而超過1 mg/cm²似



五、發明說明 (7)

乎不具真正工業益處，因為電池電壓的邊緣增益，抵不過貴金屬的較高成本。

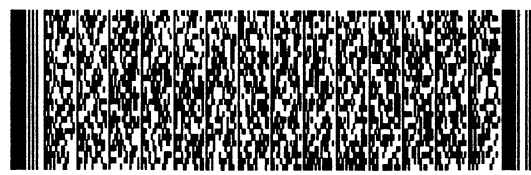
在第一具體例中，承載於活性炭上的硫化銻和鉑，是分開製成，再以機械方式混合。如此所得混合物，和PTFE或Nafion[®]等適當惰性聚合物黏合劑一同使用，以施加氧去極化陰極之觸媒層。表2列出有關電解池所得氧內的氫含量資料，電解池加料12-14重量%的工業級鹽酸，裝設氧去極化陰極，在以30%承載於Vulcan XC-72活性炭的觸媒層內含硫化銻，算成金屬總共有1 mg/cm²銻，並含鉑，以30%承載於仍然是Vulcan XC-72上，比例為1-5-10-20%重量對銻負載。電池在55°C操作，加料1 atm的純氧，調節方式是保證各電流密度所需化學計量的20%過量。

表2 HCl工業級, 12-14%, 60°C

去極化陰極含RhS_x和Pt混合物為觸媒

電流 密度 (kA/m ²)	1% Pt		5% Pt		10% Pt		20% Pt	
	電池 電壓 (V)	H ₂ 濃度 ppm	電池 電壓 (V)	H ₂ 濃度 ppm	電池 電壓 (V)	H ₂ 濃度 ppm	電池 電壓 (V)	H ₂ 濃度 ppm
5	1.46	100	1.47	80	1.46	50	1.45	50
5.5	1.55	380- 400	1.56	200	1.56	100	1.55	100
6	1.60	1000- 1200	1.60	600	1.60	200- 400	1.59	200- 400

本發明人亦注意到去極化陰極含硫化銻和鉑為觸媒，



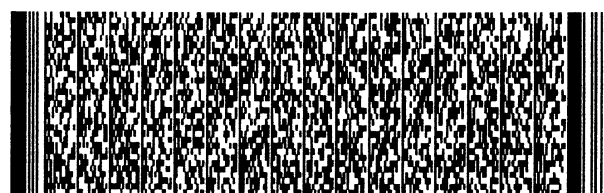
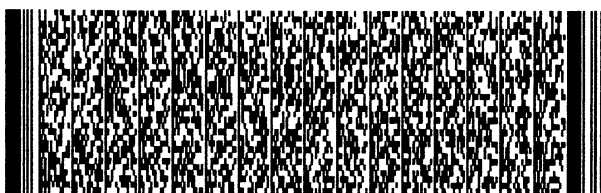
五、發明說明 (8)

可維持防止氫釋入氧內之性能，無關加料至電解池的酸品質，可為純酸(RP級)或工業級酸，含有金屬離子等無機雜質，或例如不同分子量的氯化物等有機雜質，視釋出的工廠類別而定。另外鑑定在觸媒層內有鉑存在，不會重大影響去極化陰極以及安裝陰極之電池的效能，至少在探測的鈦百分比範圍內(對銦含量的1-20%)，由第2圖曲線所示資料可以證明。

又發明本發明陰極的第二構造例同樣有效，按照第二例，承載於活性炭上的鉑不與同樣承載於活性炭上的銦混合，已如前述，但反而與惰性聚合物黏合劑一同使用，形成中間層，介置於疏水性層和觸媒層之間。單獨基於鉑層亦可施加於含硫化銦之觸媒層所澱積相反面之陰極表面(「外層」)。

設有硫化銦和鉑的氧去極化陰極，分成二截然不同層，已如上述，表示有同樣能力防止氫釋入氧內，為含有以單層施加混合硫化銦和鉑的去極化陰極之典型(見表2)，和同樣電化學性能(見第2圖)。特佳組成物但不限制本發明，是設想在觸媒層內與離子交換隔膜接觸的硫化銦負載，換算為金屬等於 1 mg/cm^2 ，而中間層或外層內的鉑負載等於 0.2 mg/cm^2 。

本發明人等發現含硫化銦和鉑的氧去極化陰極，不論其採用結構如何(混合硫化銦和鉑之單層結構，或分層含硫化銦和鉑之雙層結構)，即使無特殊保護性措施，諸如氧改用氮，並應用保護電流，也實際上不受停工影響。



五、發明說明 (9)

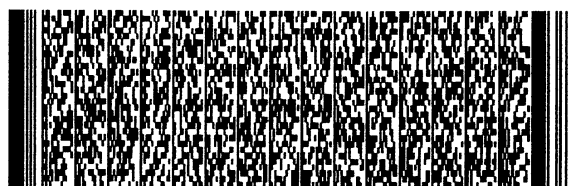
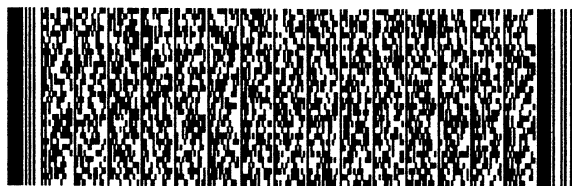
此項特點實際上相當出乎意外，尤其是由上述技術文獻已知，電解池停工的結果，單獨基於鉑的氧去極化陰極之觸媒活性會快速喪失。此項觸媒活性喪失和密切接觸離子交換膜的鉑粒溶解有關，並構成發生氧還原反應主要部份的基本位置。

更特別的是檢知，本發明去極化陰極為含硫化銻和鉑混合物的單層式時，安裝該陰極之電池在起先3-5次停工期間，會釋出鉑。

此釋出動作在隨後停工即告消失。在任何情況下，防止氫釋入氧內之特點，仍然完全不變，已如上述。反之，按照分開含硫化銻和鉑（鉑在中間或外層，硫化銻在觸媒層）的二層具體例實施之本發明陰極，則未釋出。關於鉑釋出之資料列於表3，有三種氧去極化陰極：一為習知型，只含鉑，另二種分別代表本發明第一具體例，單層含硫化銻和鉑混合物，和本發明第二具體例，二層分開含硫化銻和鉑，尤其是中間層裡的鉑。三種陰極安裝在US 5,770,035號內所述類別之電池，加料1 atm純氧，以及在60°C的12-14%重量工業級塩酸。

表3 HCl工業級，12-14%重量，60°C

氧去極化陰極分開或混合含 RhS_x 和Pt為觸媒
釋出Pt(每次停工損失%對原有量)

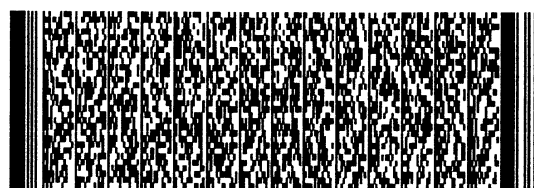
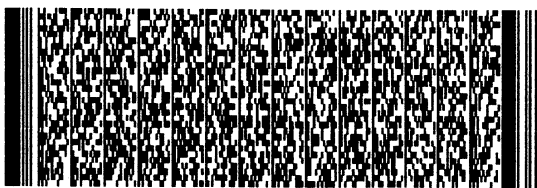


五、發明說明 (10)

停工 順序	習知 Pt	Rh/Pt 混合物 (Rh 和 Pt 粒徑同 樣 10-100 nm)	Rh/Pt 混合物 (Pt 粒徑較大： 200-500nm)	Rh 和 Pt 分二層 (Pt 粒徑 較大：200 -500nm)
1	30	25	15	1-5
2	10-20	10	5-10	< 1
3	10-20	10	5-10	< 1

在絲毫不限制本發明範圍的條件下，可以假設按照第一具體例實施的本發明氧去極化陰極，即含有單層混合硫化銻和鉑，在沒有特別小心情況下進行停工時，氯和鹽酸從陽極室擴散通過離子交換膜，決定與隔膜接觸的鉑粒之腐蝕，並在密切附近局部化，但不涉層芯內所含鉑。

觸媒活性不受影響，基本上是由與不受腐蝕的隔膜密切接觸之硫化銻粒所供應。反之，在只含鉑的習知陰極情況下，與隔膜接觸的顆粒腐蝕，會消除發生氧還原的觸媒所在，以到觸媒活性驟降（提高電池電壓），在任何情況下，與硫化銻的鉑粒平均粒徑相當大時（數百奈米而非數十



五、發明說明 (11)

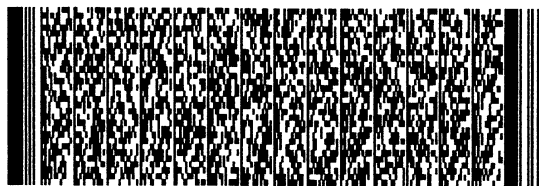
而已)，本發明效果更大。如此一來，鉑活性減少因數可略而不計，但對溶解的穩定性大為增進。

若本發明陰極是按照第二具體例製成，即硫化銻和鉑分成兩層，特別是鉑含於中間層或外層，其情況與按照第一具體例製成的陰極經若干次停工類似（殘餘鉑只存在於距隔膜某一距離處）。

以此種鉑分佈（只存在於中間層或外層），擴散透過隔膜的氫和鹽酸，即在觸媒物質內稀釋，不再能產生重大的腐蝕攻擊。

無意把本發明與任何特別理論牽扯在一起，可以假設鉑防止氫釋入氧內的特殊作用，可歸因於與在最高電流密度（見第1圖）不免發生的陰極結構胞孔內之氧一起存在的氫，容易吸附在金屬上，解離成吸附的原子氫，與分子氫不同，對氧極具反應性。

易言之，鉑作為氫氧重組為水所用觸媒，實際上會堵住氫在胞孔內擴散，因而防止其釋入氧內。此機制明顯可藉上述二具體例添加於硫化銻的鉑族其他金屬，尤其是銱和鈹（亦稱為氫／氧反應的活性觸媒）所示效果確認。



圖式簡單說明

四、中文發明摘要 (發明之名稱：氧去極化陰極用之新穎電催化性組成物)

本案說明鹽酸水溶液電解隔膜電池用之氧去極化陰極，陰極係與隔膜接觸，即使在最高電流密度，亦可防止釋出氫進入氧氣內。鹽酸可為工業級，濃度限15%，而操作溫度不能超過60°C。陰極含硫化銻和鉑族金屬之混合物，以單層施加，或分成二不同層輪流施加。

英文發明摘要 (發明之名稱：NEW ELECTROCATALYTIC COMPOSITION FOR OXYGEN-DEPOLARISED CATHODE)

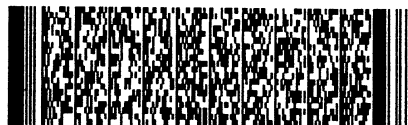
An oxygen-depolarised cathode for aqueous hydrochloric acid electrolysis membrane cells is described, the cathode being in contact with the membrane and capable of preventing the release of hydrogen into oxygen even at the highest current densities. Hydrochloric acid may also be of technical grade with a concentration limited to 15%, whereas the operating temperature must not exceed 60°C. The cathode contains a mixture of rhodium sulphide and a metal of the platinum group



四、中文發明摘要 (發明之名稱：氧去極化陰極用之新穎電催化性組成物)

英文發明摘要 (發明之名稱：NEW ELECTROCATALYTIC COMPOSITION FOR OXYGEN-DEPOLARISED CATHODE)

applied in a single layer or alternatively applied separately in two distinct layers.



六、申請專利範圍

11. 如申請專利範圍第1項之陰極，其中該至少一鉑族金屬係選自包括鉑、銱、鈳者。

12. 如申請專利範圍第1項之陰極，其中該硫化銱粒的平均粒徑在10至100奈米範圍者。

13. 如申請專利範圍第1項之陰極，其中該至少一鉑族金屬粒的平均粒徑在200至500奈米範圍者。

14. 如申請專利範圍第1項之陰極，其中該硫化銱負載以金屬計在0.5至1 mg/cm²範圍者。

15. 如申請專利範圍第1項之陰極，其中該至少一鉑族金屬含量在該硫化銱負載的1至20%重量範圍者。

16. 一種塩酸電解池，利用至少一離子交換隔膜分成至少一陰極室和至少一陽極室，該至少一陽極室包括連接以加料塩酸水溶液並排出殘酸和氯產品，該至少一陰極室包括連接以加料氧或含氧氣體並排出殘氧和反應水，其特徵為，該至少一陰極室包括申請專利範圍第1至15項中任一項之至少一陰極者。

17. 一種塩酸水溶液電解方法，其特徵為，在申請專利範圍第16項之電解池陽極室加塩酸水溶液，在該陰極室加氧或含氧氣體，施以密度在3和6 kA/m²之間之電流，並從該陽極室排出殘酸和氯，而從該陰極室排出氧和水者。

18. 如申請專利範圍第17項之方法，其中該塩酸為含雜質之工業級塩酸者。



六、申請專利範圍

19. 如申請專利範圍第17項之方法，其中該塩酸濃度不超出15%者。

20. 如申請專利範圍第17項之方法，其中操作溫度不超過60°C者。

21. 如申請專利範圍第17項之方法，其中自該陰極室抽出之該殘氣，實質上不含氫者。



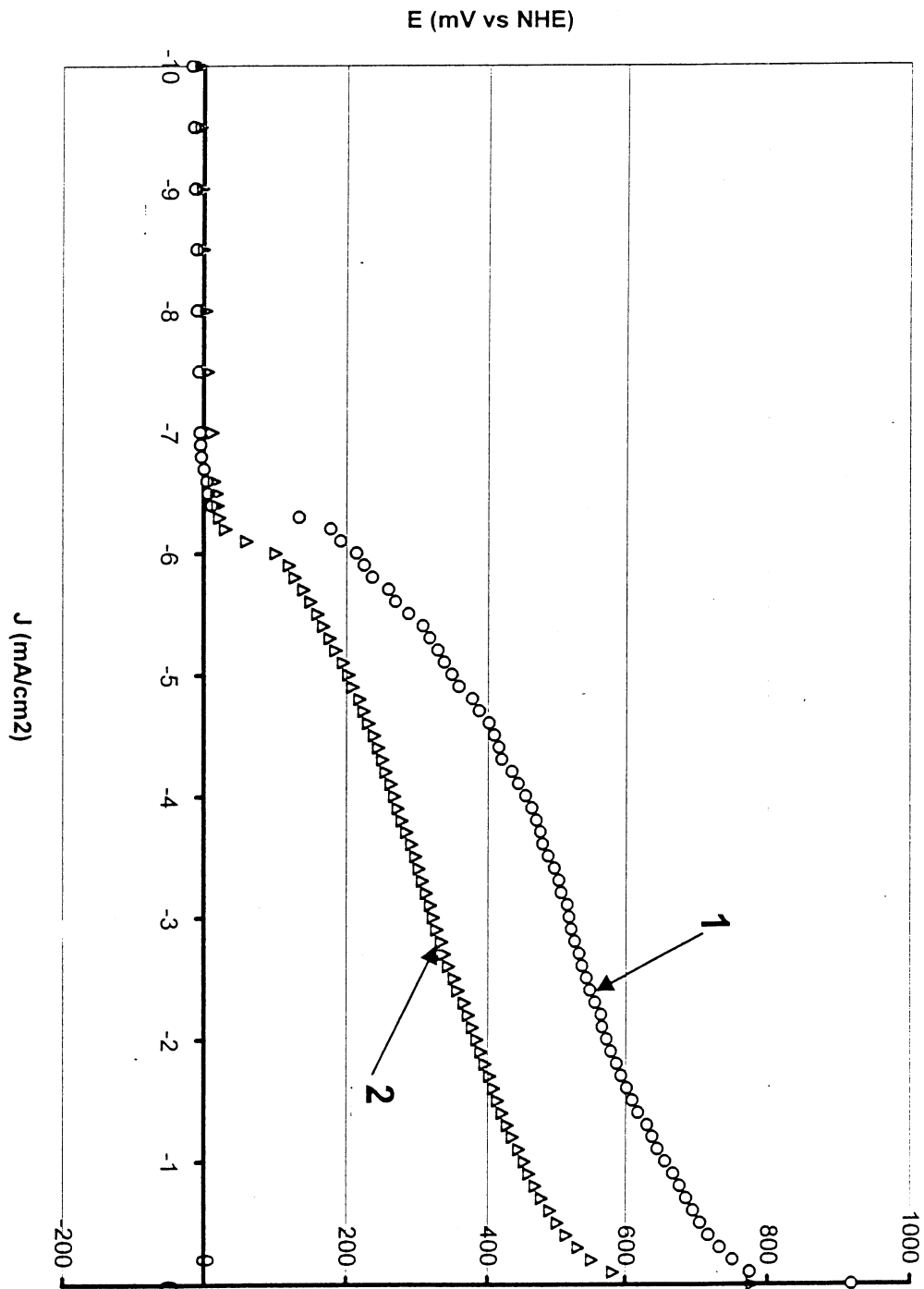


圖 1

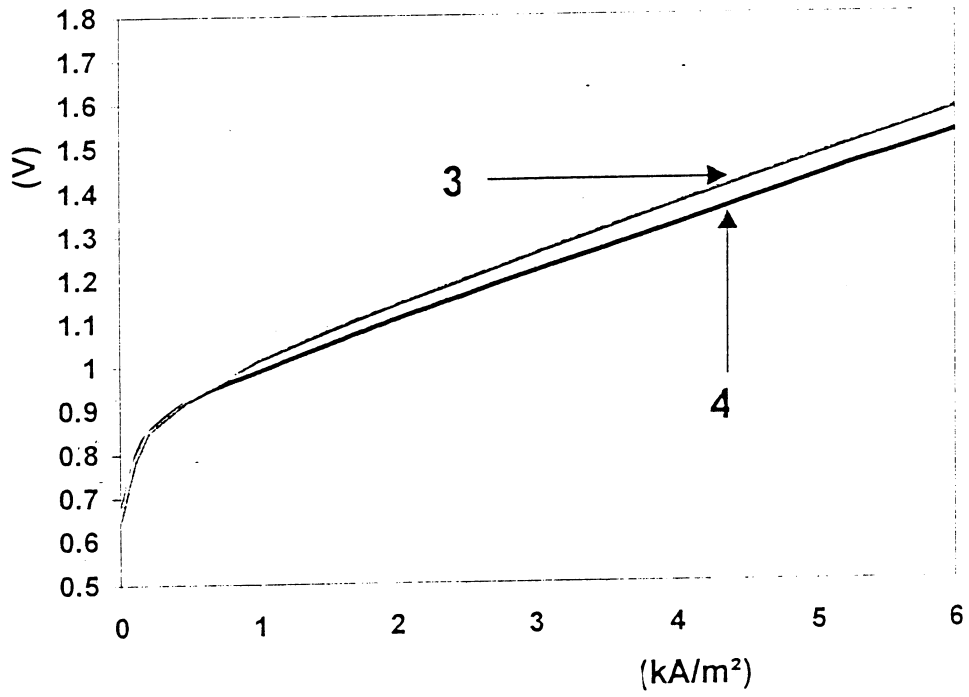


圖 2

六、申請專利範圍

1. 一種鹽酸電解隔膜電池用之氧去極化陰極，包括惰性導電基材和一組觸媒，該組觸媒包括硫化銻，和至少一鉑族金屬，濃度不低於1%者。
2. 如申請專利範圍第1項之陰極，包括至少一疏水性層，介置於基材和該組觸媒之間者。
3. 如申請專利範圍第1項之陰極，其中該硫化銻和該至少一鉑族金屬，係以活性炭為載體者。
4. 如申請專利範圍第2項之陰極，其中該硫化銻和該至少一鉑族金屬，係以活性炭為載體者。
5. 如申請專利範圍第1或2項之陰極，其中該硫化銻和該至少一鉑族金屬，係混合於觸媒層內者。
6. 如申請專利範圍第1或3項之陰極，其中該硫化銻和該至少一鉑族金屬，係容納於不同觸媒層內，而含鉑之觸媒層係介置於含硫化銻的觸媒層和基材之間者。
7. 如申請專利範圍第1或3項之陰極，其中該硫化銻和該至少一鉑族金屬，係容納於不同觸媒層內，施加於基材之相反面者。
8. 如申請專利範圍第2或4項之陰極，其中該硫化銻和該至少一鉑族金屬，係容納於不同觸媒層內，而含鉑之觸媒層係介置於含硫化銻的觸媒層和該疏水性層之間者。
9. 如申請專利範圍第7項之陰極，包括至少一疏水性層，介置於基材和該含硫化銻的觸媒層之間者。
10. 如申請專利範圍第1項之陰極，其中至少一觸媒層包括惰性聚合黏合劑者。

