



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108070877 A

(43)申请公布日 2018.05.25

(21)申请号 201711099000.1

(22)申请日 2017.11.09

(71)申请人 江苏安凯特科技股份有限公司

地址 214404 江苏省无锡市江阴市月城镇  
工业园区月东路221号

(72)发明人 胡媛媛 陈晓丽

(74)专利代理机构 北京中恒高博知识产权代理  
有限公司 11249

代理人 钟国

(51)Int.Cl.

C25B 11/04(2006.01)

C25B 1/34(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

### (54)发明名称

一种用于电解生产的阴极及其制备方法

### (57)摘要

本发明公开了一种用于电解生产的阴极。该阴极由电极基体和涂覆于电极基体表面的涂层组成,其中,所述涂层由钌氧化物、锆氧化物和铈氧化物组成,所述钌氧化物的负载量以Ru计为 $5\sim 20\text{g}/\text{m}^2$ ,所述锆氧化物的负载量以Pr计为 $0.1\sim 5\text{g}/\text{m}^2$ ,所述铈氧化物的负载量以Rh计为 $0.1\sim 5\text{g}/\text{m}^2$ 。与现有阴极涂层相比,本发明的阴极涂层可以达到零失重率,从而延长了电极使用寿命。

1. 一种用于电解生产的阴极,由电极基体和涂覆于电极基体表面的涂层组成,其中,所述涂层由钌氧化物、镨氧化物和铑氧化物组成,所述钌氧化物的负载量以Ru计为 $5\sim 20\text{g}/\text{m}^2$ ,所述镨氧化物的负载量以Pr计为 $0.1\sim 5\text{g}/\text{m}^2$ ,所述铑氧化物的负载量以Rh计为 $0.1\sim 5\text{g}/\text{m}^2$ 。

2. 根据权利要求1所述的阴极,其特征在于:所述电极基体为镍或镍基合金。

3. 权利要求1所述的阴极的制备方法,包括如下步骤:

(1) 将钌、镨和铑的前体化合物溶于水,得到涂液;

(2) 将涂液涂覆在电极基体上,于 $100\sim 150^\circ\text{C}$ 烘干 $5\sim 60$ 分钟,再于 $400\sim 600^\circ\text{C}$ 烧制 $5\sim 60$ 分钟;

(3) 重复步骤(2)的操作,直至钌、镨和铑元素达到所述负载量的要求。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于:所述钌、镨和铑的前体化合物为三氯化钌、三氯化镨、醋酸铑。

## 一种用于电解生产的阴极及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于电解生产的阴极及其制备方法,特别是用于氯碱生产。

### 背景技术

[0002] 传统氯碱生产电解槽所用的阴极为Ru-Ce涂层电极,即在镍或镍基合金电极表面涂覆一层Ru:Ce=20-50%:80-50%的钌铈混合氧化物涂层,该涂层电极在使用过程中存在涂层易脱落的问题。

[0003] CN101029405A公开了一种活性阴极,该活性阴极是在金属网片基体表面涂覆厚度达10~30 $\mu$ m的涂层,涂层的材料包括含有元素周期表中VIII族金属中钴、镍、锌、钇、镧、铈、铈的一项或几项的金属盐以及元素周期表中镧系金属镧、铈、镨中的一项或几项金属盐,及无机酸或有机酸酸性物质,该电极具有较强的抗反向电流能力,但涂层与基体的结合不够良好,电解失重率较高。

[0004] CN102352517A公开了一种高活性阴极,其先通过由硝酸铈和浓硝酸组成的过渡层涂覆液在镍基体表面形成一层氧化镍和氧化铈的过渡层,然后在该过渡层上形成二氧化钌、氧化铈和铂颗粒的活性层,从而改善涂层与基体的结合。其不足在于,在制备过程中使用大量的柠檬酸,不可避免在涂层产生大量的残碳从而影响涂层性能,而且过渡层中的氧化镍是通过硝酸镍对镍基体的腐蚀产生,过渡层质量不易控制。

### 发明内容

[0005] 针对现有氯碱生产用阴极所存在的上述问题,本发明提供一种零失重率的用于电解生产的阴极。

[0006] 为实现上述目的,本发明提供如下技术方案:

[0007] 一种用于电解生产的阴极,由电极基体和涂覆于电极基体表面的涂层组成,其中,所述涂层由钌氧化物、镨氧化物和铈氧化物组成,所述钌氧化物的负载量以Ru计为5~20g/m<sup>2</sup>,所述镨氧化物的负载量以Pr计为0.1~5g/m<sup>2</sup>,所述铈氧化物的负载量以Rh计为0.1~5g/m<sup>2</sup>。

[0008] 优选地,所述电极基体为镍或镍基合金。

[0009] 上述阴极的制备方法,包括如下步骤:

[0010] (1) 将钌、镨和铈的前体化合物溶于水,得到涂液;

[0011] (2) 将涂液涂覆在电极基体上,于100~150℃烘干5~60分钟,再于400~600℃烧制5~60分钟;

[0012] (3) 重复步骤(2)的操作,直至钌、镨和铈元素达到所述负载量的要求。

[0013] 优选地,所述钌、镨和铈的前体化合物为三氯化钌、三氯化镨、醋酸铈。

[0014] 与现有阴极涂层相比,本发明涂层电极的涂层表面紧凑致密,在电解过程中可以达到零失重率,从而延长了电极使用寿命。

## 具体实施方式

[0015] 下面将对本发明内容中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

### [0016] 实施例1

[0017] Ru-Pr-Rh涂层电极的制备:

[0018] 三氯化钌、三氯化镨和醋酸铈溶于水,溶液混合均匀后,涂刷于常规的镍网电极基体,烘干后高温分解氧化。使三氯化钌、三氯化镨和醋酸铈转化成相应的氧化物。涂层中,  $\text{RuCl}_3$  111.1g/L,  $\text{PrCl}_3$  23.7g/L, 醋酸铈21.3g/L。

[0019] 每次涂液的涂覆量约为 $15\sim 25\text{ml}/\text{m}^2$ ,涂覆后经 $150^\circ\text{C}$ 烘干5分钟,再由 $600^\circ\text{C}$ (空气)烧制5分钟,重复以上操作,直至使涂层中钌氧化物(以Ru计)、镨氧化物(以Pr计)和铈氧化物(以Rh计)的负载量分别约为 $\text{Ru}=20.0\text{g}/\text{m}^2$ 、 $\text{Pr}=5.0\text{g}/\text{m}^2$ 、 $\text{Rh}=5.0\text{g}/\text{m}^2$ 。

### [0020] 实施例2

[0021] Ru-Pr-Rh涂层电极的制备:

[0022] 三氯化钌、三氯化镨和醋酸铈溶于水,溶液混合均匀后,涂刷于常规的镍网电极基体,烘干后高温分解氧化。使三氯化钌、三氯化镨和醋酸铈转化成相应的氧化物。涂层中,  $\text{RuCl}_3$  88.24g/L,  $\text{PrCl}_3$  5.0g/L, 醋酸铈0.9g/L。

[0023] 每次涂液的涂覆量约为 $15\sim 25\text{ml}/\text{m}^2$ ,涂覆后经 $150^\circ\text{C}$ 烘干5分钟,再由 $600^\circ\text{C}$ (空气)烧制5分钟,重复以上操作,直至使涂层中钌氧化物(以Ru计)、镨氧化物(以Pr计)和铈氧化物(以Rh计)的负载量分别约为 $\text{Ru}=15\text{g}/\text{m}^2$ 、 $\text{Pr}=1.0\text{g}/\text{m}^2$ 、 $\text{Rh}=0.2\text{g}/\text{m}^2$ 。

### [0024] 实施例3

[0025] Ru-Pr-Rh涂层电极的制备:

[0026] 三氯化钌、三氯化镨和醋酸铈溶于水,溶液混合均匀后,涂刷于常规的镍网电极基体,烘干后高温分解氧化。使三氯化钌、三氯化镨和醋酸铈转化成相应的氧化物。涂层中,  $\text{RuCl}_3$  41.67g/L,  $\text{PrCl}_3$  0.71g/L, 醋酸铈0.64g/L。

[0027] 每次涂液的涂覆量约为 $15\sim 25\text{ml}/\text{m}^2$ ,涂覆后经 $150^\circ\text{C}$ 烘干5分钟,再由 $600^\circ\text{C}$ (空气)烧制5分钟,重复以上操作,直至使涂层中钌氧化物(以Ru计)、镨氧化物(以Pr计)和铈氧化物(以Rh计)的负载量分别约为 $\text{Ru}=5\text{g}/\text{m}^2$ 、 $\text{Pr}=0.1\text{g}/\text{m}^2$ 、 $\text{Rh}=0.1\text{g}/\text{m}^2$ 。

### [0028] 实施例4

[0029] Ru-Pr-Rh涂层电极的制备:

[0030] 三氯化钌、三氯化镨和醋酸铈溶于水,溶液混合均匀后,涂刷于常规的镍网电极基体,烘干后,在空气气氛下高温分解氧化。三氯化钌、三氯化镨和醋酸铈在高温下分解成相应的氧化物。溶液中,  $\text{RuCl}_3$  62.5g/L,  $\text{PrCl}_3$  2.67g/L, 醋酸铈0.47g/L。

[0031] 每次涂液的涂覆量约为 $15\sim 25\text{ml}/\text{m}^2$ ,涂覆后经 $100^\circ\text{C}$ 烘干60分钟,再由 $400^\circ\text{C}$ (空气)烧制60分钟,重复以上操作,直至使涂层中钌氧化物(以Ru计)、镨氧化物(以Pr计)和铈氧化物(以Rh计)的负载量分别约为 $\text{Ru}=10\text{g}/\text{m}^2$ 、 $\text{Pr}=0.5\text{g}/\text{m}^2$ 、 $\text{Rh}=0.1\text{g}/\text{m}^2$ 。

### [0032] 对比例1

[0033] Ru-Pr涂层电极与实施例4相比,涂层不含铈,具体制备如下:

[0034] 三氯化钌和三氯化镨溶于水,溶液混合均匀后,涂刷于常规的镍网电极基体,烘干后,在空气气氛下高温分解氧化。三氯化钌和三氯化镨在空气中高温下分解成相应的氧化物。溶液中, $\text{RuCl}_3$  62.5g/L, $\text{PrCl}_3$  2.67g/L。

[0035] 每次涂液的涂覆量约为 $15\sim 25\text{ml}/\text{m}^2$ ,涂覆后经 $100^\circ\text{C}$ 烘干60分钟,再由 $400^\circ\text{C}$  (空气)烧制60分钟,重复以上操作,直至使涂层中钌氧化物(以Ru计)和镨氧化物(以Pr计)的负载量分别约为 $\text{Ru}=10\text{g}/\text{m}^2$ 、 $\text{Pr}=0.5\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0036] 对比例2

[0037] Ru-Rh涂层电极与实施例4相比,涂层不含镨,具体制备如下:

[0038] 三氯化钌和醋酸铈溶于水,溶液混合均匀后,涂刷于常规的镍网电极基体,烘干后,在空气气氛下高温分解氧化。三氯化钌和醋酸铈在高温下分解成相应的氧化物。溶液中, $\text{RuCl}_3$  62.5g/L,醋酸铈0.47g/L。

[0039] 每次涂液的涂覆量约为 $15\sim 25\text{ml}/\text{m}^2$ ,涂覆后经 $100^\circ\text{C}$ 烘干60分钟,再由 $400^\circ\text{C}$  (空气)烧制60分钟,重复以上操作,直至使涂层中钌氧化物(以Ru计)和铈氧化物(以Rh计)的负载量分别约为 $\text{Ru}=10\text{g}/\text{m}^2$ 、 $\text{Rh}=0.1\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0040] 电解测试条件:

[0041] 1、450g/L NaOH溶液;

[0042] 2、电流密度 $8000\text{A}/\text{m}^2$ ;

[0043] 3、温度 $85^\circ\text{C}$ 。

[0044] 失重率为电解26h后涂层的损失量与电解前涂层量的比值。

[0045]

	失重率(%)	初始析氢电位(V)
实施例1	0	1.212
实施例4	0	1.210
对比例1(Ru-Pr涂层)	10	1.220
对比例2(Ru-Rh涂层)	16	1.218

[0046] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。